

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MONO VE DİFONKSİYONLU BİLEŞİKLERİN  
TETRAETİLENGLİKOL TÜREVİ  
FOZFAZENLER İLE REAKSİYONLARI

Serap BEŞLİ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

98276

TEZ DANIŞMANI

Prof.Dr. Adem KILIÇ

GEBZE

2000

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANİZASYON MERKEZİ

..Serap...Dişli...n'in tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24.08.2000 tarih ve 2000/18 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kınaya.. Anabilim Dalında DOKTORA Tezi olarak kabul edilmiştir.



Üye  
(Tez Danışmanı) : Prof.Dr. Adem KILIÇ

*Adem Kiliç*

Üye : Prof.Dr.Vefa AHSEN

Üye : Prof.Dr.Zeynel KILIÇ

*Z. Kiliç*

Üye : Doç.Dr. Hamza YILMAZ

*Hamza Yılmaz*

Üye : Yrd.Doç.Dr. Aziz TANRISEVEN

*A. Tanrıseven*

**ONAY**

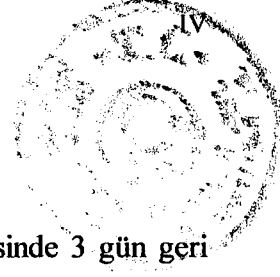
GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28.09.2000 tarih ve 2000/23 sayılı kararı

Prof. Dr. Adem KILIÇ  
Müh. ve Fen Bilimleri Enst. Md. V.

*Adem Kiliç*



## ÖZET



Hekzaklorosiklotrifosfazatrien,  $AlCl_3$  varlığında benzen içerisinde 3 gün geri soğutucu altında kaynatıldı ve 6,6-difenil-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği elde edildi. Elde edilen bileşiğin THF içerisinde NaH varlığında oda sıcaklığında 2 saatte tetraetilenglikol ile reaksiyonundan 6,6-difenil-2,4-(oksitetraetilenoksi)-2,4-diklorosiklotrifosfazatrien bileşiği izole edildi. Bu bileşiğin 1,3-propandiol, fenol ve 2,4,6-tri-tert-butilfenol ile reaksiyonları THF da NaH varlığında oda sıcaklığında, dibenzilamin ve anilin ile reaksiyonları THF da aminlerin aşırısı kullanılarak yapıldı ve elde edilen ürünlerin yapıları aydınlatıldı.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien THF içerisinde NaH varlığında oda sıcaklığında 1 saat tetraetilenglikol ile etkileştirildi ve bu reaksiyondan da mono-ansa (11) ve cis-bis-ansa (12) olmak üzere iki ürün ele geçti. Ayrıca 6,6-difenil-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile dibenzilamin THF da 3 gün geri soğutucu altında kaynatıldı ve 2,2,4-trikloro-4-dibenzilamin-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien bileşiği izole edildi.

Sentezleri gerçekleştirilen ürünlerin yapıları FT-IR, element analizi, kütle ölçümleri,  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  nükleer manyetik rezonans spektrumları ve DSC incelemelerinden elde edilen bilgilerle açıklandı. Ayrıca 4,6,8 ve 12 Nolu ürünlerin yapıları x-ışınları difraktometre ölçümleri ile de aydınlatıldı. Kiral kaydırma reaktifi (CSR) ilave edilerek 12 nolu ürünün  $^{31}P$  proton decoupled NMR spektrumu incelemesi sonucunda kiral özellik taşıdığı görüldü.

## ABSTRACT



Hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was refluxed in benzene in the presence of  $\text{AlCl}_3$  for 3 days and 6,6-diphenyl-2,2,4,4-tetrachlorocyclotriphosphazatriene was obtained. This compound was reacted with tetraethylene glycol in THF in presence NaH at room temperature for 2 hours and 6,6-diphenyl-2,4-(oxytetraethyleneoxy)-2,4-dichlorocyclotriphosphazatriene was isolated. Then the reactions of 6,6-diphenyl-2,4-(oxytetraethyleneoxy)-2,4-dichlorocyclotriphosphazatriene with 1,3-propanediol, phenol, 2,4,6-tri-tert-butylphenol were carried out in THF in the presence of NaH at room temperature and the reactions of 6,6-diphenyl-2,4-(oxytetraethyleneoxy)-2,4-dichlorocyclotriphosphazatriene with dibenzylamine and aniline were made with excess amine in THF and the structures of the compounds were determined.

Hexachlorocyclotriphosphazatriene was also reacted with sodium salt of tetraethyleneglycol in THF and two products one of which is mono-ansa and the other is cis-bis-ansa were obtained. 6,6-diphenyl-2,2,4,4-tetrachlorocyclotriphosphazatriene was reacted with dibenzylamine in boiling THF for 3 days and 6,6-diphenyl-2,2,4-trichloro-4-dibenzylaminecyclotriphosphazatriene was isolated.

The structures of the products were elucidated by FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR, mass spectra, elemental analyses and DSC measurements. Structures of 6,6-diphenyl-2,4-(oxytetraethyleneoxy)-2,4-dichlorocyclotriphosphazatriene, 6,6-diphenyl-2,4-(oxytetraethyleneoxy)-2,4-dianilinecyclotriphosphazatriene, 6,6-diphenyl-2,4-(oxytetraethyleneoxy)-2,4-diphenolcyclotriphosphazatriene, and cis-bis-ansa products were also characterized by X-ray diffractometer. Product cis-bis-ansa was determined to be chiral on the basis of CSR studies conducted during proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR studies.



## TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni destekleyen değerli hocam Prof.Dr. Adem KILIÇ'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımını gördüğüm sayın Prof.Dr. Robert A. SHAW'a, Prof.Dr. Vefa AHSEN'e, tez çalışmalarım sırasında her an yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen değerli araştırma görevlisi arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

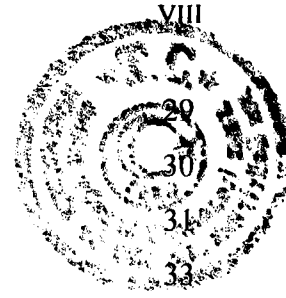
Ayrıca çalışmalarım süresince gösterdikleri anlayış ve verdikleri moral için ailemin tüm fertlerine teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ



## SAYFA

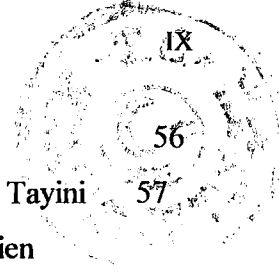
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XV
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	2
2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Tarihçesi, Sentezi ve Hidrolizi	2
2.2.Reaksiyon Yolları	5
2.3.Elektronik Yapı	6
2.4.Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	8
2.4.1.IR İncelemeleri	8
2.4.2.Kütle Spektrometresi	10
2.4.3.Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi	12
2.4.3.1. <sup>31</sup> P NMR Kaymaları	12
2.4.3.2. <sup>1</sup> H NMR Kaymaları	15
2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Alkoksi ve Ariloksi Türevleri	15
2.5.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri	15
2.5.2. Sübstitüsyona Nükleofilğin Etkisi	16
2.5.3. Çözücünün Etkisi	18
2.5.4. Kullanılan Bazın Etkisi	20
2.5.5. Sıcaklığın Etkisi	21
2.5.6. Fosforda Halkalaşma Reaksiyonları	22
2.6. Fosfazen Bileşiklerinin Amin Türevleri	25
2.7. Friedel-Crafts Sübstitüsyonları	28
2.7.1. Reaksiyon Karakteristikleri ve Faaliyet Alanı	28
2.7.1.1. Fenilleme için Şartlar	28



2.7.1.2. Diğer Ligandların Bağlanması	
2.7.1.3. Diğer Substratların Etkileri	
2.7.2. Friedel Crafts Arilasyonunun Mekanizması	
2.8. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	
2.8.1. Sıvı Kristal	34
2.8.2. Gaz Geçirgenliği	34
2.8.3. Gaz Sensör	34
2.8.4. Tıbbi Uygulama Alanları	35
2.8.5. Yüksek Sıcaklıkta Kullanma Alanları	35
2.8.6. Fosfazen Türevlerinin Toksik Özellikleri	36
3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR	37
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile Diollerin Reaksiyonları	37
3.2. Trimer ile Tri- ve Tetrafonksiyonlu Alkollerin Reaksiyonları	39
3.3. Trimer ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu	40
3.3.1. Tetraetilenglikol ve Pentaetilenglikol Türevi Trimer Bileşiklerinin Reaksiyonları	41
4.KULLANILAN MADDE VE ALETLER	46
5.DENEYSEL BÖLÜM	48
5.1.Genel İşlemler	48
5.2. Deneyler	49
5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Craft Reaksiyonu İle Fenillenmesi	49
5.2.2. 6,6-difenil -2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien İle Tetraetilenglikolün Reaksiyonu	50
5.2.3. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien İle Anilinin Reaksiyonu	52
5.2.4. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien İle Fenolün Reaksiyonu	
5.2.5. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien İle 1,3-Propandiolün Reaksiyonu	53
5.2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle Tetraetilenglikolün Reaksiyonu	54
5.2.7. 6,6-Difenil -2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien İle Dibenzilaminin Reaksiyonu	55

## 6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. 6,6-Difenil -2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşğinin Yapı Tayini	57
6.2. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien Bileşğinin Yapı Tayini	59
6.3. 6,6-Difenil-2,4-dianilin-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien Bileşğinin Yapı Tayini	69
6.4. 6,6-Difenil-2,4-difenol-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien Bileşğinin Yapı Tayini	79
6.5. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien İle 1,3-Propandiölün Reaksiyonu	87
6.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle Tetraetilenglikölün Reaksiyonu	93
6.7. 6,6-Difenil-2,2,4-trikloro-4-dibenzilaminsiklotrifosfazatrien Bileşğinin Yapı Tayini	105
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	114





## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ



FAB	Fast Atomic Bombardınan
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidrofurán
TLC	Thin Layer Chromotography
DSC	Differential Scanning Calorimeter
CSR	Chiral Shift Reagent



# ŞEKİLLER DİZİNİ



Sayfa

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Uzaysal Dağılımı	3
2.2. Halosiklofosfazenlerde Regio ve Stereo İzomerler	5
2.3. P=N Bağlarının Delokalizasyonu	6
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatriende Non-geminal Sübstitüsyonla <i>cis</i> - ve <i>trans</i> İzomerlerin Oluşumu	17
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Fenillenme Reaksiyonu Sırasında Açığa Çıkan Yan Ürünler	17
2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Katekol ve 2,3-Dihidroksi- naftalin İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler	22
2.7. Fosfazen Halkasının Kırılmasıyla Oluşan Fosforan Bileşiği	22
2.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 1,8-Dihidroksinaftalin ve 2,2'-Dihidroksibifenil İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler	23
2.9. Bazı Fosfazen Türevlerinin o-aminofenol İle Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Fosforan Bileşiği	23
2.10. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle HOCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH' ın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Spiro Türevi	24
2.11. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,2'-Bis(nitroksimetil)-3- nitroksipropanın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Spiro Türevi	24
2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Dioller İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Spirosiklik Fosfazen Türevi	24
2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Primer ve Sekonder Aminler İle Verdiği Tamamen Sübstitüe Olmuş Ürünler	25
2.14. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Primer Amin Türevlerinde Regioizomerlerin Gösterilişi	27
2.15. Geminal Tetrafenildikloro- ve Hekzafeñilsiklotrifosfazatrien Bileşikleri	29
2.16. Non-geminal Trifeniltrikloro-, Non-geminal Tetrafenildikloro- ve Pentafeñilklorosiklotrifosfazatrien Bileşikleri	30
2.17. Pentaflorofenil-, Geminal Difeniltetrafloro- ve Geminal Tetrafenil-	

diflorosiklotrifosfazatrien Bileşikleri	30
2.18. Fosfazyum Katyonunun Oluşumu	32
2.19. Fosfazyum Katyonunda Azotun Çiftlenmemiş Elektronlarının Etkisi	33
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle Diollerin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	37
3.2. 1,3-Propandiol Türevi Trimer Bileşiklerinin ter-Butilaminle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	38
3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil-1,3-propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	38
3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle Bis(hidroksimetil)malonatın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	39
3.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 1,5-Bishidroksi dietilelerin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	39
3.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Tri- ve Tetrafonksiyonlu Alkoller İle Reaksiyonları Sonucu Oluşan Bileşikler	40
3.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Tetraetilenglikol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	41
3.8. Tetraetilenglikol ve Pentaetilenglikol Türevi Trimer Bileşiklerinin Sodyumfenolat ve Sodyumnaftolat İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	42
3.9. Monoansa[oksitetra(etilenoksi)]tetraklorosiklotrifosfazatrienin 1,2-Diaminoetan ve 1,3-Diaminopropan İle Reaksiyonu	43
3.10. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Tetraetilenglikol ve Bisnaftolat ile Reaksiyonları	45
6.1. 6,6-Difenil-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiği	57
6.2. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien Bileşiği	59
6.3. ( 4 ) Bileşiğinin X-ışını yapısı	61
6.4. 6,6-Difenil-2,4-dianilin-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien Bileşiği	69
6.5. ( 6 ) Bileşiğinin X-ışını Yapısı	71
6.6. 6,6-Difenil-2,4-difenol-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien Bileşiği	79

6.7. ( 8 ) Bileşğinin X-ışını Yapıları	80
6.8. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien Bileşğii İle 1,3-propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan 10 Nolu Bileşik	87
6.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle Tetraetilenglikolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan 12 Nolu Bileşik	93
6.10. ( 12 ) Bileşğinin X-ışını Yapısı	95
6.11. 6,6-Difenil-2,2,4-trikloro-4-dibenzilaminsiklotrifosfazatrien Bileşğii	105



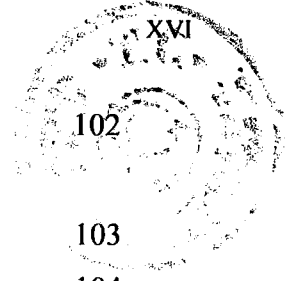
## TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1. Siklo ve Polifosfazenler İçin Karekteristik P-N Gerilme Titreşimleri	9
2.2. Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N Titreşim Frekansları	10
2.3. Siklofosfazenlerin Birinci İyonlaşma Potansiyelleri	11
2.4. Bazı Fosfazenler İçin <sup>31</sup> P NMR Kimyasal Kayma Verileri	13
2.5. <sup>31</sup> P NMR Kimyasal Kayma Bölgeleri	15
2.6. N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> 'nın Bazı Aminlerle Olan Reaksiyonları	26
4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	46
4.2. Yapı Aydınlatma alışmalarında Kullanılan Cihazlar	47
6.1. ( 4 ) Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları ve Aılar	62
6.2. ( 8 ) Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları ve Aılar	82

# SPEKTRUMLAR DİZİNİ



Spektrumlar	Sayfa
6.1. 2 Nolu Bileşiğın FT-IR Spektrumu	58
6.2. 4 Nolu Bileşiğın FT-IR Spektrumu	63
6.3. 4 Nolu Bileşiğın Kütlev Spektrumu	64
6.4. 4 Nolu Bileşiğın Proton Decoupled <sup>31</sup> P NMR Spektrumu	65
6.5. 4 Nolu Bileşiğın Fosfor Coupled <sup>1</sup> H NMR Spektrumu	66
6.6. 4 Nolu Bileşiğın Proton Decoupled Fosfor Coupled <sup>13</sup> C NMR Spektrumu	67
6.7. 4 Nolu Bileşiğın DSC Spektrumu	68
6.8. 6 Nolu Bileşiğın FT-IR Spektrumu	72
6.9. 6 Nolu Bileşiğın Kütlev Spektrumu	73
6.10. 6 Nolu Bileşiğın Proton Decoupled <sup>31</sup> P NMR Spektrumu	74
6.11. 6 Nolu Bileşiğın Proton Coupled <sup>31</sup> P NMR Spektrumu	75
6.12. 6 Nolu Bileşiğın Fosfor Coupled <sup>1</sup> H NMR Spektrumu	76
6.13. 6 Nolu Bileşiğın Proton Decoupled Fosfor Coupled <sup>13</sup> C NMR Spektrumu	77
6.14. 6 Nolu Bileşiğın DSC Spektrumu	78
6.15. 8 Nolu Bileşiğın FT-IR Spektrumu	85
6.16. 8 Nolu Bileşiğın Kütlev Spektrumu	86
6.17. 10 Nolu Bileşiğın FT-IR Spektrumu	89
6.18. 10 Nolu Bileşiğın Kütlev Spektrumu	90
6.19. 10 Nolu Bileşiğın Proton Decoupled <sup>31</sup> P NMR Spektrumu	91
6.20. 10 Nolu Bileşiğın Fosfor Coupled <sup>1</sup> H NMR Spektrumu	92
6.21. 12 Nolu Bileşiğın FT-IR Spektrumu	96
6.22. 12 Nolu Bileşiğın Kütlev Spektrumu	97
6.23. 12 Nolu Bileşiğın Proton Decoupled <sup>31</sup> P NMR Spektrumu	98
6.24. 12 Nolu Bileşiğın Genişletilmiş Proton Decoupled <sup>31</sup> P NMR Spektrumu	99
6.25. 12 Nolu Bileşiğın CSR İlavesi Yapılarak Alınan Proton Decoupled <sup>31</sup> P NMR Spektrumu	100
6.26. 12 Nolu Bileşiğın Proton Coupled <sup>31</sup> P NMR Spektrumu	101



6.27. 12 Nolu Bileşğin Fosfor Coupled $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	102
6.28. 12 Nolu Bileşğin Proton Decoupled Fosfor Coupled $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu	103
6.29. 12 Nolu Bileşğin DSC Spektrumu	104
6.30. 14 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu	107
6.31. 14 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu	108
6.32. 14 Nolu Bileşğin Proton Decoupled $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	109
6.33. 14 Nolu Bileşğin Proton Coupled $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	110
6.34. 14 Nolu Bileşğin Fosfor Coupled $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	111



# 1.GİRİŞ



Fosfor kimyası önemli ölçüde fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonlarından ibarettir. Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Bu bileşiklerin bir kısmı lineer, bir kısmı ise siklik yapıdadır. Son yıllarda fosfor-azot bağı bulunduran bileşiklerden fosfazenler ile değişik nükleofillerin reaksiyonlarını inceleme çalışmalarında önemli gelişmeler olmuştur. Bu çalışmalarla hazırlanan bileşiklerin çoğunluğu ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır. Bu yüzden fosfazen türevleri önem kazanmaya başlamıştır.

Fosfor-azot ve fosfor-oksijen bileşiklerinin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikanserojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan gruplara bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir fosfazen türevinde yan gruplar değişikçe türev, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü özelliği, nonlineer optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, tetraetilenglikol türevi fosfazenlerin mono- ve difonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını araştırmak, sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak ve uygulama alanlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapmaktır.

Bu çalışmada önce heksaklorosiklotrifosfazatrien  $AlCl_3$  varlığında benzen ile etkileştirildi ve 1,1-difenil-3,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği elde edildi. Elde edilen bileşik tetraetilenglikol ile etkileştirilerek, 1,1-difenil-3,5-(oksitetraetilenoksi)-3,5-diklorosiklotrifosfazatrien bileşiği izole edildi ve bu bileşiğin 1,3-propandiol, dibenzilamin, anilin, fenol, 2,4,6-tri-tert-butilfenol ile reaksiyonları incelendi. Oluşan ürünlerin yapı aydınlatma çalışmaları FT-IR, element analizi, kütle, DSC, x-ışınları ve  $^{31}P$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR incelemeleri ile yapıldı.





## 2.KURAMSAL TEMELLER

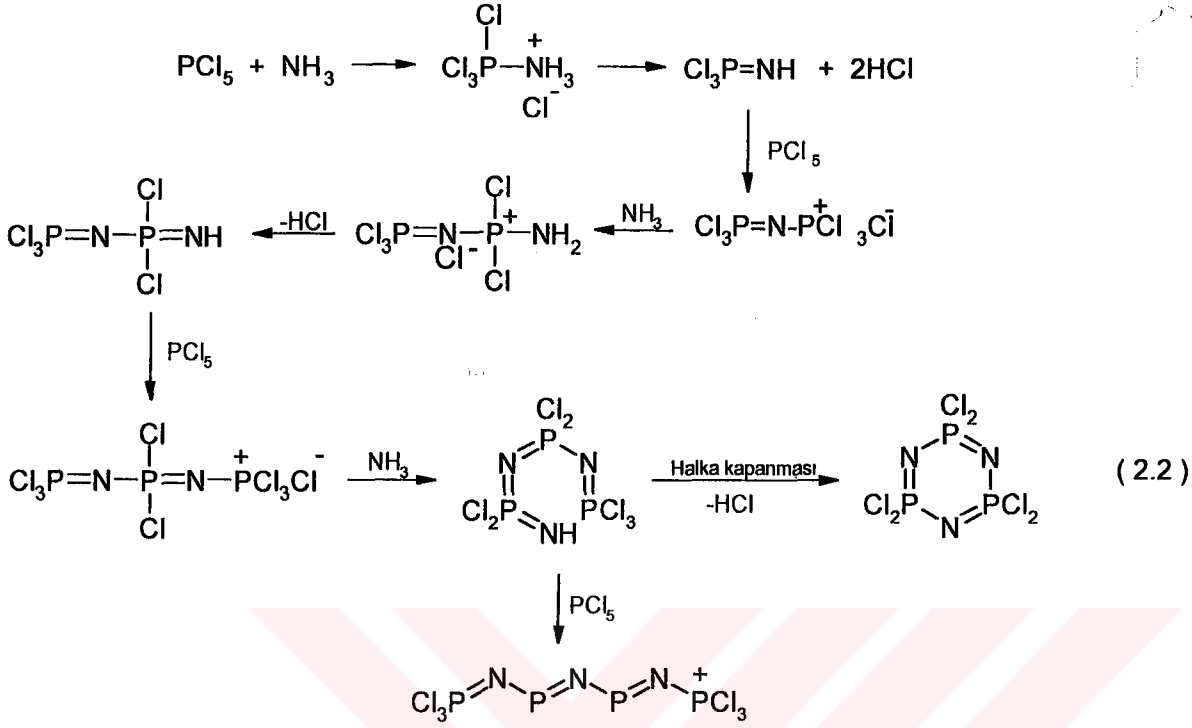
### 2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Tarihçesi, Sentezi ve Hidrolizi

İlk fosfazen bileşikleri, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileşimi sonucu hazırlanmış klorofosfazenlerdir  $(NPCl_2)_n$ . Bu reaksiyon ilk defa Liebig ve Wöhler ve Rose tarafından 1834 yılında yapılmıştır. Bundan on yıl sonra Gerhardt ve Laurent analizler sonucu doğru empirik formülü bularak, yapının  $NPCl_2$  olduğunu göstermişler, bundan sekiz yıl sonra da Gladstone ve Holmes ve arkasından Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak molekül formülünün gerçekte  $(NPCl_2)_3$  olduğunu göstermişlerdir.

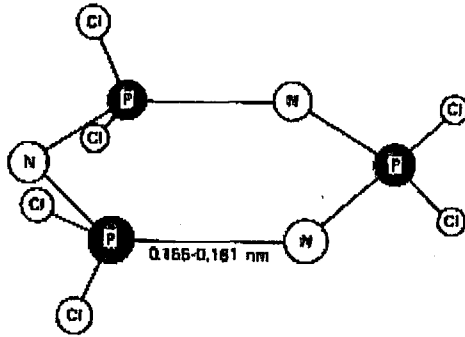
Bu görüş itibariyle, 1900'lerin başlarında ilk sentetik prosedürlerin iyileştirilmesi, Schenk ve Römer'in 1924 yılındaki önemli çalışmalarının kanıtıdır. Bunlar, klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmişlerdir ve hatta bu metodlar bugün bile bu maddelerin ticari üretiminin temeli olarak kalmıştır (2.1).



Bu reaksiyon için önerilen reaksiyon mekanizması ise aşağıda belirtildiği gibidir (2.2);

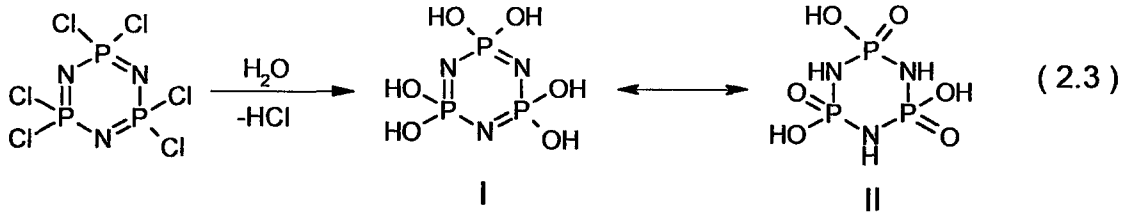


Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk x-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır. Trimerin yapısı  $(\text{NPCl}_2)_3$  Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de yapılan bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır.

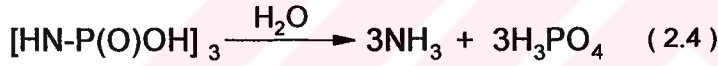


Şekil 2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin uzaysal dağılımı.

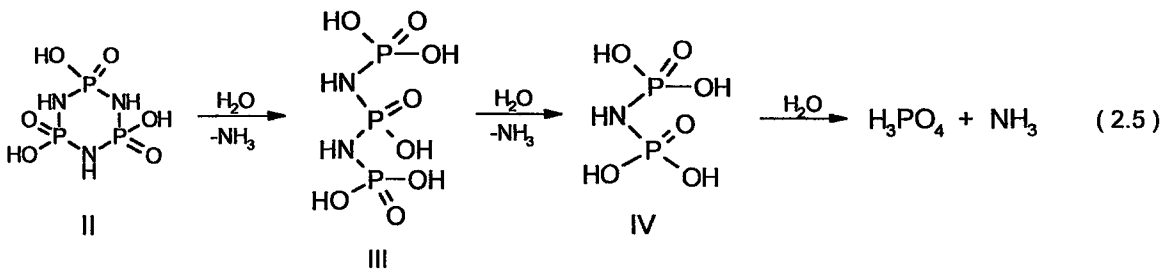
( $\text{NPCl}_2$ )<sub>3</sub> bileşiğinin hidroliz reaksiyonları ise ilk olarak 1890'da Stokes tarafından incelenmiş ve daha sonra çalışmalar genişletilmiştir. Hidroliz, asidik, bazik ve nötral sulu çözeltilerde gerçekleşir. Başlangıç basamağı bir hidrokisisiklofosfazen oluşturan fosfor-klor bağlarının hidrolizini içerir (2.3).



Daha sonra protonun göç etmesi ile de fosforik asit ve amonyak oluşur (2.4). ( $\text{NPCl}_2$ )<sub>3</sub> 'ün eterik çözeltisi su ile çalkalandığında hidroklorik asit ve heksadihidroksi türevi,  $[\text{NP}(\text{OH})_2]_3$ , su fazında bulunurken dihidroksi bileşiği eterde kalır. Hekzahidroksifosfazen(I) sulu asidik ortamda oldukça kararsızdır (2.5). Proton göçü ile II nolu bileşiğin oluşumunu, halkanın parçalanması ve molekül iskeletinin bozulması izler.



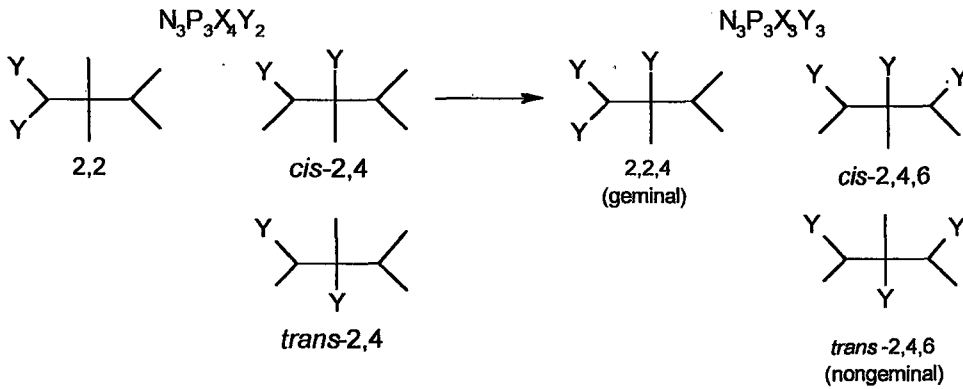
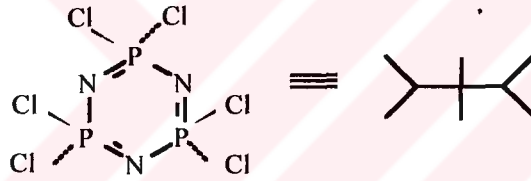
Hidroliz araürünlerinin her ikisi de tuzları şeklinde izole edilebilir. Örneğin, ( $\text{NPCl}_2$ )<sub>3</sub> 'ün eterdeki çözeltisi, sodyum asetatın sulu çözeltisi ile çalkalandığı zaman trisodyum tuzu izole edilebilir. II'nin trimetalik tuzlarının izolasyonu, hidroksioksofosfazen yapısının varlığını doğrular. [Allcock, 1972]



## 2.2. Reaksiyon Yolları

Trimer değişik süstitüentlerle kolaylıkla süstitüsyon reaksiyonları verebilir. Trimerin reaksiyonlarının büyük bir kısmında, halojen atomları diğer atom ve gruplarla kısmen veya tamamen yer değıştirirler.

Organik moleküllerin en çok regio ve stereokimyasal yollardan elde edilişini onları organik kimyanın ilginç reaksiyonlarından yapar. Anorganik kimyada, bu çeşitlilik halosiklofosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonlarında görülmektedir. (Şekil 2.2). Hekzahalosiklotrifosfazatrienlerde bütün 6 pozisyon ( $N_3P_3X_6$ ) aynı olmakla birlikte, (en genel  $X=Cl$  olarak ve ticari olarak bulunur) monosüstitüe  $N_3P_3X_5Y$ 'de kalan 5 pozisyon birbirine eşdeğer değildir. Bu yüzden süstitüsyona yol açan reaksiyonlar  $N_3P_3X_4Y_2$  regio izomerlere yol açar, yani 2,2 veya 2,4 (Numaralamaya N atomundan başlanır.) "geminal" ve "geminal olmayan" izomerler olarak bulunur.



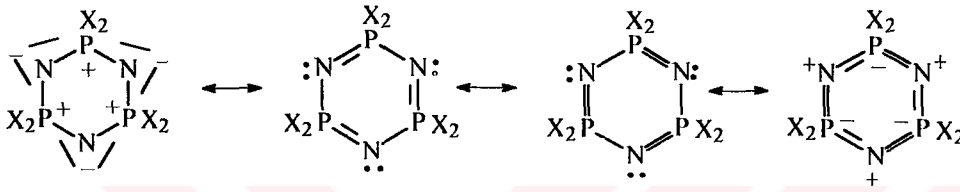
Şekil 2.2. Halosiklofosfazenlerde regio ve stereo izomerler.

"Geminal olmayan" izomerlerde cis ve trans olmak üzere molekül düzleminde iki stereoizomer mevcuttur. Trans 2,4- $N_3P_3X_4Y_2$  molekülü (ve 2,2,4  $N_3P_3X_3Y_3$ ) dikkatle incelendiğinde bunların optikçe aktiflik gösterebileceği

görülmektedir. Siklofosfazenlerde yalnız bir adet diastereoizomer bildirilmiştir ve ana trimerin sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilmiştir [Allen, 1991].

### 2.3. Elektronik Yapı

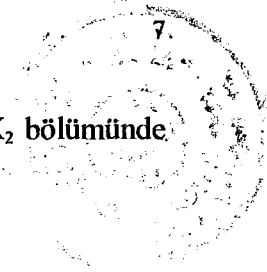
Siklofosfazenlerin elektronik yapıları ile ilgili detayların araştırılması halen sürmektedir. Fosfazenlerde elektronik yapıyı açıklamak için başlangıç noktası çoklu P=N bağlarıdır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. P=N bağlarının delokalizasyonu

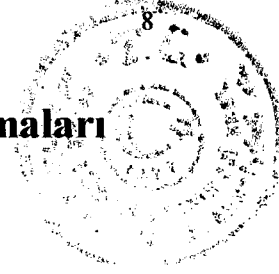
$\pi$  bağları azot atomlarına doğru kuvvetle polarize olurlar. Bu durum fosfor atomunda azalmış veya yok denecek kadar az olan  $\pi$  elektron yoğunluğuna neden olur. Yukarıda verilen rezonans şekillerinde; elektron kabul eden fosfor atomlarına geri kalan azotun tekli elektron çiftinden elektron verilmesi düşünülebilir. Bu model fosfazen türevlerinde basit olarak yapısal eğilimleri açıklamaya yarayacaktır. Tamamen sübstitüe olmuş trimerler ( $N_3P_3X_6$ ) genelde düzlemsel halkalar olup, fosfor atomu etrafında tetrahedral geometri vardır. P-N bağ uzunlukları eşittir ve tek bağ mesafesinden (177 pm) 20 pm daha kısadır. Sübstitüentin elektronegativitesi arttıkça halka içi bağlar da kısalmır. Karışık olarak sübstitüe olmuş fosfazen türevlerinde, bağ uzunluklarında değişiklikler ve düzlemsel olmayan yapılar görülür.

2,2- $N_3P_3X_4Y_2$  molekülünde Y grubunun X grubuna göre elektron verme kabiliyeti yüksek olduğunda  $PY_2$  merkezine bitişik P-N bağı uzun olacaktır.  $Y_2PNX_2$  bölümünde diğer bağ kısa olacaktır ve geri kalan P-N bağları ( $X_2PNX_2$  bölümünde)  $N_3P_3X_6$ 'da görülen bağlara eşdeğer olacaktır. Bu durum özel bir örnekle ( $X=F$ ;  $Y=C_6H_5$ ) gösterilebilir. Bu sistemde P-N bağ uzunlukları sırasıyla 161.7, 153.9 ve 155.5 pm'dir. Bu olaya basit yoldan bakış açısı;  $\equiv PY_2$  merkezinin azotun elektron



çiftini çekiminin,  $\equiv PX_2$  'e göre daha az etkili oluşudur ki bu da  $Y_2PNX_2$  bölümünde tesbit edilen bağ uzunluğu değişikliğine yol açar.

Fosfor atomuna egzosiklik(halka dışından) süstitüe gruplardan gelen  $\pi$  elektronlarının verilışı, önemli bir elektronik yapı olarak karşımıza çıkar. Halka dışındaki azot atomunun halka içindeki fosfor atomuna  $\pi$  elektron verme kapasitesi, çok detaylı bir şekilde incelenen aminosiklofosfazenlerde karşımıza çıkmaktadır. Halka dışından(egzosiklik)  $\pi$  elektronu verilşini izah etmek için 2 yapısal kriter faydalı olmaktadır. Azot atomu etrafındaki geometri düzlemsel olup; halka haricindeki (egzosiklik) P-N bağ uzunluğu kabul edilmiş bağ uzunluğundan daha kısadır (Yaklaşık 161 pm). Azot atomunun fosfazen ve egzosiklik(spirosiklik) halkalara bağlandığı türevlerde, spirosiklik bağların oluşabileceğine ilişkin gerek deneysel, gerekse teorik kanıtlar vardır. Fosfazen, halka harici azotta bulunan tek elektron yoğunluğu için trimetilsilil gruplarına göre daha etkin rekabet eder. Eşlenmemiş elektron çiftinin fosfazene doğru yer değiştirmesi eğer halka harici azot atomu pirazol veya imidozal gruplarına ait ise gerçekleşmez. En fazla incelenmiş olan; azota ait bir adet eşlenmemiş elektron çiftinin yer değiştirdiği bileşik aziridin türevleridir. Üç atomlu halka dolayısıyla gerilmiş olmasından, azot atomu düzlemsel yerine piramit şeklinde bir vaziyet alır. Böylelikle tek elektron çifti fosfor atomundan uzaklaşır. Bu durumda halka harici P-N bağ uzunluğu, lokalize duruma göre oldukça uzundur . Bu gözlemler, trigonal düzlemsel geometriye sahip aminlerde tek elektron çiftinin yer değiştirmesine delil teşkil eder. Karbonik fosfazen türevlerinde halka dışı elektronun yer değiştirmesi önemlidir. Halka haricinde iki koordinatlı oksijen ihtiva eden türevlerde oksijen atomunun büyük elektronegativeye sahip oluşu halka dışı elektron çiftinin yer değiştirmesine manidir. Vinil grubunun, vinil oksisiklofosfazenlerde oksijenin elektron yoğunluğunu çekmesi, fosfazene bağlı süstitüe grupların tabiatına göre elektron yoğunluğunun değiştiği son yapılan çalışmalarda görülmüştür.  $\pi$  elektronlarının egzosiklik aril grubunda yer değiştirmesi henüz tartışılmaktadır. NMR çalışmaları fosfor-aril mesomerik etkileşimleri ile ilgili yorumlar getirmiştir [Allen, 1991].



## 2.4. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

### 2.4.1. IR İncelemeleri

Birçok fosfazen ve fosfazanın bağıl olarak karmaşık moleküller olmaları nedeniyle, bu bileşiklere karakteristik grup frekans kavramı uygulanmıştır ve simetri konuları sebebiyle veya normal koordinat analizleri ile yalnızca basit yapılar analiz edilmiştir.

Fosfazanlardaki P-N  $\sigma$ -bağı için ve fosfazenlerdeki  $\sigma$ - $\pi$ -bağları için daha büyük olan kuvvet sabiti ve  $\pi$  karakteri kazanan bir  $\sigma$ -bağı gibi artan frekans ile farklı karakteristik IR frekansları tanınabilir. Bu, gerçekte aşırı basitleştirilmiştir. Özellikle siklofosfazenler ve siklofosfazanlar için gözlenen IR bandları, N-P-N biriminin titreşiminden ve halka bükülmesi biçimlerinden meydana gelir.

Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetric titreşime veya dönüşmüş bir halka gerilmesi biçimine karşılık gelen 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki kuvvetli banddır. İkincisi ise, 700-950  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde bulunan, katılar için olan banddır ve bu bir P-N-P simetric gerilmesine karşılık gelir. Bu değer siklik trimerler için 885  $\text{cm}^{-1}$  'e yakındır, siklik tetramerler için 895  $\text{cm}^{-1}$  ve yüksek polimerler için 750  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindedir. Çünkü bu yasaklanmış bir titreşimdir. Yapı yorumlarının çoğunda 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$  bandları kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler.

Tablo 2.1'deki listede, karakteristik P-N titreşim frekansları, halka büyüklüklerinin ve süstitüent gurubun bir çeşitlemesi ile gösterilmiştir. Genelde, yalnızca inişli-çıkışlı trendler, bu verilerden türetilmiştir ve detaylı bir karşılaştırma yapılmamıştır. Dört tip yapı bilgisi, gözlemlenmiş eğilimlerden türetilmiştir. Bunlar;

- (1) polimerizasyon derecesinin artmasıyla, iskelet kuvvet sabitlerindeki bağıl değişimler hakkındaki bilgi,
- (2) ligand elektronegativitesinin iskelet  $\pi$  karakteri ve bağ kuvveti üzerine olan etkileri hakkındaki veriler,



- (3) yan grubun sterik etkileri
- (4) kuvvet sabiti değerlerinin hesaplanması.

Siklik trimerden siklik tetramere kadar olan değişime, genelde karakteristik halka frekansındaki bir artış eşlik eder. Ligand F, Cl, OMe, OEt, OPr<sup>n</sup>, OBU<sup>n</sup>, OPh veya amino gibi gruplar olduğu zaman, bu durum bariz bir şekilde farkedilir. Bu etkiyi tetramerdeki delokalizasyonun zenginleşmesi ile halka bağlarının güçlenmesine atfetmek için girişimler yapılmıştır. Bununla birlikte halka büyüklüğündeki artış, daha yüksek frekans titreşimlerine sebep olmaz. Frekans genelde yaklaşık  $n=4$  ve  $n=6$  arasında veya daha yüksek bir değerde sabit kalır veya azalabilir. Bu frekans kaymaları, karakteristik halka titreşiminin bozulmuş bir halka-gerilme biçimi olması ve monomere benzer bir birimin bir titreşimi olmamasının bir sonucu olarak görünür. Hatta, eğer P-N kuvvet sabiti halka büyüklüğüne bağlı ise, halka büyüklüğünün artması ile titreşim frekansı azalmalıdır.

**Tablo 2.1.** Siklo- ve polifosfazenler için karakteristik P-N gerilme titreşimleri

Bileşik	3	4	5	6	≈15,000
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
(NPClBr) <sub>n</sub>	1190	-	-	-	-
[NP(NCS) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1218	-	-	-	1240
[NP(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1200	-	-	-	-
(NPM <sub>e</sub> ) <sub>n</sub>	1180	1180	-	-	1160
[NP(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1205,1300	1216,1412	-	-	1335-1430
(NPEt <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(1157)1225	1320	-	-	-
(NPPH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) <sub>n</sub>	1180	-	-	-	1290
[NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1235,1275	1337	1340	1335	1250
[NP(OEt) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1225-1240	1320	-	-	1240
[NP(OPr <sup>n</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1225-1240	1323	-	-	-
[NP(OBU <sup>n</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1225-1240	1323	-	-	-
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1240,1280	1272	-	-	1270
[NP(OCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1200	1200	-	-	1250
[NP(OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1227	1220	-	-	1220
[NP(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1160-1200 1250-1280	1330-1350	-	-	1240
[NP(SET) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1150	-	-	-	-
[NP(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1170	1240	-	-	-
[NP(NHMe) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1180	-	-	-	1255,1200
[NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1195	1265	-	-	1240,1280
[NP(NHPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	-	-	-	-	1180-1220
[NP(NHMe)(Ph)] <sub>n</sub>	1122	1240	-	-	-



Daha anlamlı karşılaştırmalar, karakteristik titreşim bağları üzerindeki farklı ligandların etkilerinin incelenmesinden türetilir. Genelde elektronegatif ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını artırır (Tablo 2.1).

Alkilamino süstitüentler bulunduğunda; ligand, P-N gerilmesi üzerinde küçük bir sterik etki gösterir. Bu durum Tablo 2.2. de verilen bazı alkilaminofosfazenlerdeki P-N titreşim frekans değerlerinin incelenmesinden anlaşılmaktadır [Allcock, 1972].

**Tablo 2.2.** Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ )

R	NH <sub>2</sub>	MeNH	EtNH	Pr <sup>n</sup> NH	Bu <sup>n</sup> NH	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH
(NPR <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1170	1175	-	1183	1195	1190	1192
(NPR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1240	1215	1262	1266	1260	1265	1265

#### 2.4.2. Kütle Spektrometresi

Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilir ve iyonizasyon potansiyelleri elde edilebilir. Siklik klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, siklik türler (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3-5</sub>, parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat (NPCl<sub>2</sub>)<sub>6</sub> bileşiği, siklik trimere parçalanır, (NPCl<sub>2</sub>)<sub>7</sub> bileşiği ise trimer ve tetrameri verir ve (NPCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub> bileşiği de trimer, tetramer ve pentameri vermek üzere parçalanır. (NPCl<sub>2</sub>)<sub>6-8</sub> gibi daha yüksek siklik türler de, yoğun siklik katyonları verirler. (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3ve4</sub> için çift-elektron iyonunun bağıl bolluğu, tek-elektron iyonununkinden daha büyüktür. Çift-elektron iyonu, birden daha fazla veya daha az klor atomuna sahip tek-elektron iyonlarından daha fazla bolluğa sahiptir. Bunun açıklanması,  $\sigma$ -bağ sistemindeki sp<sup>2</sup> fosfor orbitallerinin daha etkin bir şekilde örtüşmelerine dayandırılarak yapılmaktadır.

İyonizasyon potansiyelleri, bilinen elektron çarpma kütle spektrometresi ve fotoelektron spektroskopisi ile ölçülmüştür. Tablo 2.3'de ölçülmüş değerler liste halinde verilmiştir. Bir elektronun ligandlardan değil de iskelet  $\pi$ -sisteminden koptuğu, birinci iyonizasyon potansiyellerinin incelenmesiyle anlaşılabilir.

Tablo 2.3. Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri

Bileşik	I. İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Kaynak	Bileşik	I. İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Kaynak
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	10.26	154	[NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	9.29	154
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	9.80	154	NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	8.83	154
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	9.83	154	NP(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	8.83	154
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	9.81	154	NP(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	8.70	154
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	9.80	154	NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	7.85	154
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> Br	9.38	152	NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	7.45	154
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	9.80	152	(NPMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	8.35	154
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	9.72	152	(NPMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	8.35	154

Paddock, Mitchell ve çalışma arkadaşları, çift dπ-pπ sistemine dayanarak iyonizasyon potansiyel verilerini açıklamışlardır. Elde edilen deneysel gerçeklere aşağıda belirtildiği şekilde açıklama getirmeye çalışmışlardır.

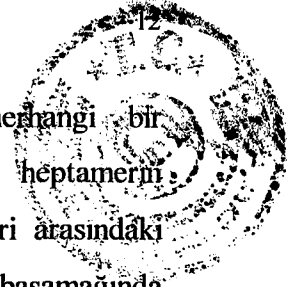
(1) (NPX<sub>2</sub>)<sub>3</sub>veya<sub>4</sub> yapısı için birinci iyonizasyon potansiyelleri, X=NMe<sub>2</sub> < Me < OPh < OMe < Br < Cl < OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> < F düzeninde artar. Bu düzen kabaca ligandların elektronegativitesinin artmasını takip eder.

(2) Siklik tetramerler, siklik trimerlere göre daha düşük iyonizasyon potansiyellerine sahiptirler. Bu nedenle, katyon oluşumu sırasındaki elektronun uzaklaştırılması, bağ yapmamış bir elektron çiftinden ziyade bağ yapmış bir orbitalden yapılmalıdır.

(3) Fluorofosfazenlerin homolog serilerinde (NPF<sub>2</sub>)<sub>3-8</sub> iyonizasyon potansiyelleri değişimlidir. Tek sayıda monomer birimine sahip türler, çift sayıda monomer birimine sahip türlere göre daha yüksek değerlere sahiptirler.

(4) Klorofosfazen serilerinin iyonizasyon potansiyellerinde böyle bir değişim meydana gelmez. Tetramer, pentamer, heksamer ve heptamer benzer iyonizasyon potansiyellerine sahiptirler ve bunların hepsi trimerden daha düşük değerler gösterirler.

(5) (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bileşiğine bir brom atomunun katılmasıyla iyonizasyon potansiyelinde kayda değer bir azalma gözlenmesine rağmen buna ilaveten katılan diğer bir brom atomunun etkisi oldukça azdır.



Klorofosfazen serilerindeki iyonizasyon potansiyellerinde herhangi bir değişimin olmaması, tetramer ve muhtemelen hekzamer ve de heptamerin büküldüğünü düşündürebilir. Halka bükülmesi,  $\pi'$  ve  $\pi$  etkileşimleri arasındaki farkın net bir şekilde görülmesini engeller ve bu, birinci iyonizasyon basamağında elektronun bir  $d\pi-p\pi$  molekül orbitalinden ziyade, yalnızca azotun atomik orbitallerinden oluşmuş bir molekül orbitalinden kopmasını destekler. Benzer düşünceler, düzlemsel trimerler ve bükülmüş tetramerler arasındaki genel farklılıkları da açıklayabilir [Allcock,1972].

### 2.4.3. Nükleer Manyetik Rezonans

Fosfor-azot kimyasında NMR spektroskopisi önemli bir yapı tayin metotudur.  $^{31}\text{P}$  çekirdeği  $1/2$  spinine sahip olduğu için kolayca çalışılabilir ve yan guruplarda hidrojen veya fluor ( $I=1/2$ ) çekirdeğinin bulunması, yapı yorumlarında iyi bir dereceye ulaşılmamasını sağlar. NMR spektrumlarından iki tip yapı bilgisi sağlanabilir. Birincisi, pozisyonel ve cis-trans izomerlerini, kimyasal kaymalarından ve spin-spin eşleşme verilerinden teşhis etmek mümkündür. İkincisi ise, NMR verilerinin dikkatli bir şekilde yorumu yapılırsa, moleküldeki elektronik düzenlenmeler ve iskelet esnekliği hakkında da bilgi sağlayabilir. Bunların her ikisi de her bir NMR tekniği tipi için gözönünde bulundurulabilir.

NMR spektroskopisi, diğer siklofosfazenlerin yapılarını tayin etmek için de yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Özellikle dimetilamino türevleri detaylı olarak  $^1\text{H}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR metodları ile çalışılmıştır ve fenil, metoksi, etoksi, trifluoroetoksi, izopropoksi, fenoksi, merkaptto, amino ve fluoro türevleri de yapısal olarak NMR teknikleri ile tanımlanmıştır [Allcock, 1972].

#### 2.4.3.1. $^{31}\text{P}$ NMR Kaymaları

Fosfazen kimyası alanında sonuçlanan çalışmalarda elde edilen yeni fosfazen türevleri için yapılan  $^{31}\text{P}$  NMR incelemelerinde elde edilen kimyasal kayma değerleri yayımlanmıştır. Yayımlanan bu değerlerden bazı bileşikler için seçilmiş değerler

Tablo 2.4'da verilmiştir. Tabloda %85'lik fosforik asit veya trietilfosfata göre bağlı kimyasal kaymalar verilmiştir [Allcock 1972].

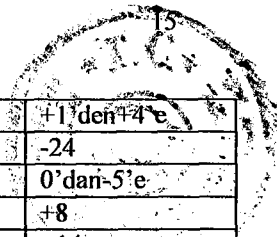
**Tablo 2.4. Bazı fosfazenler için  $^{31}\text{P}$  NMR kimyasal kayma verileri**

Gurup	Bileşik	$^{31}\text{P}$ kayması (ppm)
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_3$	-20
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_4$	+7.4
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_5$	+17.0
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_6$	+16.0
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_7$	+18.0
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_8$	+18.0
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_n$	+17.4
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{FCl}_5$	-23.0
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{BrCl}_5$	-17.7
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_2\text{Cl}_4$	-16.1
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_3\text{Cl}_3$	-14.0
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_2\text{Cl}_2$	-13.9
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	-22.5
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OEt})$	-21.3
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr}^t)$	-21.7
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	-22.7
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$	-18.6
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SEt})_4$	+9.7
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2$	-20.4
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$	-18.3
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	-20.5
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ -non-gem,cis	-21.6
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ -non-gem,trans	-20.5
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NPCl}_2)_2$ -gem	-17.5
$\text{PClBr}$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{ClBr}_5$	+14.0
$\text{PClBr}$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{Br}$	+7.8
$\text{PClPh}$	$(\text{NPClPh})_3$ -cis	-29.4
$\text{PClPh}$	$(\text{NPClPh})_3$ -trans	-30.3,-32.7
$\text{PCl}(\text{OMe})$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	-16.7
$\text{PCl}(\text{OEt})$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OEt})$	-13.6
$\text{PCl}(\text{OPr}^t)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr}^t)$	-12.6
$\text{PCl}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	-16.5
$\text{PCl}(\text{NH}_2)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NH}_2)$	-19.0
$\text{PCl}(\text{NHMe})$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHMe})$	(-22.2)
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$[\text{NPCl}(\text{NMe}_2)]_3$ -cis	-27.6
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$[\text{NPCl}(\text{NMe}_2)]_3$ -trans	-26.1
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	-22.7
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ -non-gem,cis	-24.9
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ -non-gem,trans	-24.5
$\text{PCl}(\text{NMePh})$	$[\text{NPCl}(\text{NMePh})]_4$	+1.1
$\text{PCl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})$	$[\text{NPCl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})]_4$	-1.7
$\text{PCl}(\text{N}=\text{PCl}_3)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{N}=\text{PCl}_3)$	+2.20
$\text{PCl}_3$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{N}=\text{PCl}_3)$	+3.29
$\text{PCl}_3$	$\text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$	-25.1
$\text{PCl}_3$	$\text{PhC}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$	-13.2
$\text{PCl}_3$	$\text{MeOC}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$	-8.9
$\text{PCl}_2\text{Ph}$	$\text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_2\text{Ph}$	-31.6
$\text{PClPh}_2$	$\text{Cl}_3\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{PClPh}_2$	-40.0

P(NCS) <sub>2</sub>	[NP(NCS) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-30
PMe <sub>2</sub>	S=PMe <sub>2</sub> -N=PPh <sub>2</sub> -SMe	-44.7
PPh <sub>2</sub>	(NPPH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-14.3
PPh <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>4</sub> Ph <sub>2</sub> -gem	-30.4
PPh <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> -gem	-27.3
PPh <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Ph <sub>2</sub> -gem	-20.6
PPh <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> -gem	-19.1 (-17.2)
PPh <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> ClPh <sub>5</sub>	-17.6
PPh <sub>2</sub>	HO-(PPh <sub>2</sub> =N) <sub>3</sub> -PPh <sub>2</sub> =O	-15.4, -2.4
PPh <sub>2</sub>	S=PPh <sub>2</sub> -N=PPh <sub>2</sub> -OMe	-41.8
PPh <sub>2</sub>	O=PPh <sub>2</sub> -N=PPh <sub>2</sub> -SMe	-26.7
PPh <sub>2</sub>	S=PPh <sub>2</sub> -NH-PPh <sub>2</sub> =S	-55.1
PPh <sub>3</sub>	Cl <sub>3</sub> CC(O)N=PPh <sub>3</sub>	-23.8
PPh <sub>3</sub>	PhC(O)N=PPh <sub>3</sub>	-14.9
P(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	[NP(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-18.8
P(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -gem	-9.0
PBr(NHMe) <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (NHMe) <sub>2</sub> -gem	-12.3
P(NH <sub>2</sub> )(N=PPh <sub>3</sub> )	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> )(N=PPh <sub>3</sub> )-gem	+1.2'den +4.1'e
P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -non-gem	-23.9
P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	[NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-5.3, +0.7
P(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	[NP(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	+7.7
P(NHPh) <sub>2</sub>	[NP(NHPh) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	+14.0
P(NH <sub>2</sub> )(Ph)	[NP(NH <sub>2</sub> )(Ph)] <sub>3</sub>	-23.0
P(OMe) <sub>2</sub>	[NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-21.7
P(OMe) <sub>2</sub>	[NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	+3.5
P(OEt) <sub>2</sub>	[NP(OEt) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-15.3
P(OEt) <sub>2</sub>	[NP(OEt) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	+7.3
P(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-17.7
P(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	+7.5
P(OPh) <sub>2</sub>	[NP(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-9
P(OPh) <sub>2</sub>	[NP(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	+18.6
PO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -o	[NP(O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -o)] <sub>3</sub>	-11.8
PO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> -2,2'	[NP(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> -2,2')] <sub>3</sub>	-9.5
P(OEt) <sub>3</sub>	(EtO) <sub>2</sub> P(O)-N=P(OEt) <sub>3</sub>	-3
P(SET) <sub>2</sub>	[NP(SET) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-45.7
P(SET) <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (SET) <sub>2</sub> -gem	-51.7
P(SET) <sub>2</sub>	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (SET) <sub>4</sub> -gem	-28.6
P(SPh) <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (SPh) <sub>2</sub> -gem	-46.8
PH(OPh)	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ph <sub>4</sub> (OPh)H-gem	-5.8
PHMe	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ph <sub>4</sub> MeH-gem	-6.9
PHEt	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ph <sub>4</sub> EtH-gem	-12.5

Tablo 2.5. <sup>31</sup>P NMR kimyasal kayma bölgeleri

Birim	<sup>31</sup> P Kayma alanı (ppm)	Birim	<sup>31</sup> P Kayma alanı (ppm)
PF <sub>2</sub>	-6'dan -14'e	P(NCS) <sub>2</sub>	-30
PFCl	-14	PMe <sub>2</sub>	(-45)
PFPh	-27'den-38'e	PPh <sub>2</sub>	-14'den-30'a
PCl <sub>2</sub> (trimerler)	-14'den-23'e	PPh <sub>2</sub> (linner)	-2.4'den-55'e
PCl <sub>2</sub> (tetramerler)	+7.4	-PPh <sub>3</sub>	-15'den-24'e
PCl <sub>2</sub> (pentamerlerden polimerlere))	+16'dan+18'e	P(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-9'dan-19'a
PClBr	+8'den+14'e	P(NHMe)	-12



PClPh	-29'dan-33'e	P(NH <sub>2</sub> )(N=PPh <sub>3</sub> )	+1'den+4'e
PCl(OAlkil)	-13'den-17'e	P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> trimer	-24
PCl(NH <sub>2</sub> )	-19	P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> polimer	0'dan-5'e
PCl(NMe <sub>2</sub> )	-23'den-28'e	P(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> polimer	+8
PCl(N=PCl <sub>3</sub> )	+2	P(NHPh) <sub>2</sub> polimer	+14
-PCl <sub>3</sub>	-9'dan+3'e	P(OAlkil) trimer	-15'den-22'ye
-PCl <sub>2</sub> Ph	-32	P(OAlkil) polimer	+3'den+8'e
-PClPh <sub>2</sub>	-40	P(OAril) trimer	-9'dan-12'ye
-PBr <sub>2</sub>	+37'den+45'e	P(OAril) polimer	+19
PBrPh	-16'dan-20'e	P(SET) <sub>2</sub>	-29'dan-46'ya
PBr(NMe <sub>2</sub> )	-4'den-15'e	PHR	-6'dan-13'e

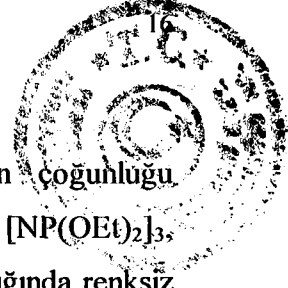
### 2.4.3.2 Proton Kimyasal Kaymaları

Bir fosfazenin yan grubundaki bir proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grup içindeki çevrenin karakteristiğidir. Örneğin, siklik trimerler için bir NMe<sub>2</sub> ligandında bulunan protonlar,  $\tau = 7.27$ 'den 7.79'a kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer süstitüentler, NMe<sub>2</sub> protonlarının kimyasal kayma değeri üzerinde çok az etki gösterirler ve küçük kimyasal kayma farklılıkları, cis ve trans izomerleri arasındaki farkı gösterebilir. Fosfazen halka büyüklüğü, [NP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> için 7.20'den, [NP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>7</sub> için 7.08'e kadar değişen  $\tau$  değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Tetrametilsilana göre, bazı süstitüentlerin  $\tau$  değerleri şöyledir; NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>,  $\alpha$ H(6.8-7.0), NHMe, NH protonları (7.3-7.6), OCH<sub>3</sub> (6.29-6.46), OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  $\alpha$ H(5.73-6.08), OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (5.4), OPh (2.8-3.2) ve Ph (2.2-2.7). Proton kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede iyi ayrılır ve veriler, "parmakizi" teşhislerinde kullanılabilir [Allcock, 1972].

## 2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Alkoksi ve Ariloksi Türevleri

### 2.5.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri

Genel olarak [NP(OR)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadır. Bununla birlikte sıcaklığa ve hidrolize karşı kararlılık -OR süstitüentinin yapısına bağlıdır.



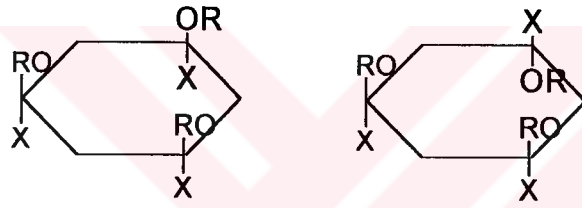
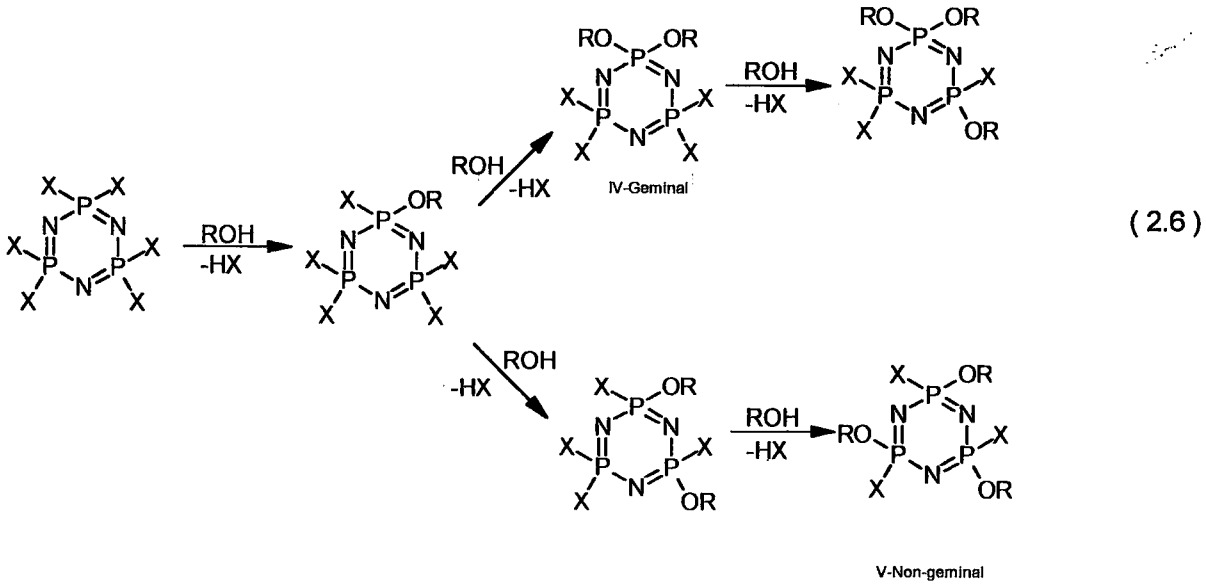
Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksisifosfazenlerin çoğunluğu kararlıdır ve organik çözücülerde çözünebilen beyaz kristal katılardır.  $[NP(OEt)_2]_3$ ,  $[NP(OBu^t)_2]_3$  veya 4,  $[NP(OMe)_2]_5$  veya 7 gibi alkoksi türevleri oda sıcaklığında renksiz sıvıdır.

Daha önce açıklandığı gibi, hekzafenoksisiklotrifosfazatrien,  $[NP(OPh)_2]_3$  hidrolize ve sıcaklığa karşı oldukça kararlıdır ve bu davranış çoğu ariloksisifosfazenin karakteristik özelliğidir. Floroalkoksi türevleri hariç alkoksifosfazenler ısıtıldığında, siklofosfazanlara dönüşürler ve bunlar hidrolize karşı ariloksi bileşiklerinden daha duyarlıdır. Alkoksi türevlerinin çoğu oda sıcaklığında açıkta bırakıldığı zaman oldukça kararlıdır ve floroalkoksifosfazenler doğal hidrolize ve ısıya karşı müstesna şekilde kararlıdır. Beş üyeli halkalı grup fosfora atak yaptığı zaman çözücüde hidroliz gerçekleşir, fakat fosfor atomu üzerinde spiro olarak düzenlenerek altı ve yedi üyeli halka sistemi oluşturan türevler hidrolitik kararlılık gösterir. Hekzametoksisiklotrifosfazatrien,  $[NP(OMe)_2]_3$  suda çözünür [Allcock, 1972].

### 2.5.2. Süstitüsyona Nükleofilliğin Etkisi

Klorosiklotrifosfazatrienlerde klorların yerdeğiştirmesi dallanmamış alkoksi gruplarında, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarından daha hızlı meydana gelir. Bununla birlikte eğer stokiyometri doğru seçilirse ve reaksiyon şartları ılımlı olursa kısmi süstitüe türevler hazırlanabilir. Nükleofilin sterik büyüklüğü halojenin yer değiştirme derecesinde etkilidir.

Halkalı veya polifosfazenlerde fosfor üzerinde süstitüsyon ya geminal yada non-geminal yolla gerçekleşebilir (2.6). Bundan başka non-geminal süstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin oluşumuyla sonuçlanabilir (Şekil 2.4) .



**Şekil 2.4.** Hekzaklorosiklotrifosfazatriende non-geminal sübstitüsyonla *cis-* ve *trans* izomerlerin oluşumu.

Alkoksi ve ariloksi sübstitüsyon stereokimyası ve deney koşullarının incelenmesi bu reaksiyonlarının açıklanmasına yardım eder. Klorların yerdeğiştirme mekanizmaları hakkında ilave bilgi, halka üzerinde halihazırda bulunan sübstitüentlerin gösterdikleri etkilerden elde edilebilir



**Şekil 2.5.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin fenillenme feaksiyonu sırasında açığa çıkan yan ürünler

Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw çözücü olarak alkol kullanıldığında alkoksit iyonlarını kullanarak geminal türevlerin,  $N_3P_3Cl_4Ph_2$  ve  $N_3P_3Cl_2Ph_4$  alkolleme



reaksiyonlarını incelemiştir. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, n-propoksit ve izopropoksit iyonları kullanılmıştır. Sonuçlar;  $(NPCI_2)_3 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$  sırasıyla süstitüsyon kolaylığının azaldığını göstermiştir. Yani fenil grupları bitişikteki fosfor atomlarında süstitüsyon reaksiyonunu geciktirir. Bununla birlikte bu reaksiyonlarda Şekil 2.5 gösterilen bileşiklerin de yan ürünler olarak oluştuğu bildirilmiştir.

Görünüşte, non-geminal diamino grupları bitişikteki klor atomlarının floro alkoksi birimleri ile yer değiştirmesinde ciddi olarak etkide bulunmaz. Örneğin trifloroetanol, 2,2,4,4-tetrafloro-n-propanol, 2,2,4,4,4-pentafloropropanol, 2,2,4,4,5,5,5-heptaflorobutanol, 2,2,4,4,5,5-hekzaflorobutanolün sodyum tuzları ile 1,3-diamino-1,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonunda bütün halojen atomlarının yer değiştirdiği gözlenmiştir.

Bir halosiklofosfazen üzerine aynı anda iki nükleofilin etkide bulunduğu bir çok örnek reaksiyondan bahsedilmektedir. Örneğin trifloroetanol ve m-florofenolün eşit miktardaki sodyum tuzları ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin aynı anda reaksiyonuna izin verilmiştir. Detaylı olarak moleküler düzenlemenin tayin edilememesine rağmen, son ürünün trifloroetoksi grubunun üç dört katı kadar ariloksi içerdiği bulunmuştur.

Butanolde heksaklorosiklotrifosfazatrien ile sodyumfenoksitin etkileşmesinde sodyumbutoksit ve sodyumfenoksit arasında substrat için bir rekabet reaksiyonu oluşur. Her birinin bağıl miktarları bildirilmemesine rağmen final üründe fenoksi ve butoksi süstitüentlerin her ikisinin de bulunduğu tespit edilmiştir [Allcock, 1972].

### 2.5.3. Çözücünün Etkisi

Bu tip süstitüsyon reaksiyonları için yaygın olarak susuz çözücüler kullanılır. Bunlar; dietileter, tetrahidrofüran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil-etil keton, dimetilformamid, florokarbon-t-butilamin, piridin ve süstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin aşırısı olabilir.

Reaksiyon için çözücü seçilirken birkaç önemli husus hesaba katılmalıdır. Fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için süstitüsyon reaksiyonunda susuz şartlar sağlanmalıdır. Çözücü olarak kullanılan tetrahidrofur, diokzan, dimetilformamid ve piridin gibi hidrofilik çözücüler ve reaktif olarak kullanılan alkoller kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Baz olarak katı potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit kullanıldığı zaman reaksiyon ksilen, benzen, toluen gibi çözücülerin kaynama sıcaklığında yapılır. Çünkü reaksiyon sırasında oluşan su distilasyonla hızlı bir şekilde uzaklaştırılır. Suyun reaksiyon ortamından bu şekilde uzaklaştırılması reaksiyonu beklenmedik şekilde etkileyebilir. Bu yüzden benzen içerisinde  $N_3P_3Cl_4Ph_2$ , fenoksillendiği zaman cis-nongeminal  $N_3P_3Cl_2Ph_2(OPh)_2$  izomeri oluşur. Ancak reaksiyon tetrahidrofuranda yapıldığı zaman su tetrahidrofurana azetrop oluşturur ve uzaklaşmaz. Böylece cis ve trans izomerlerin her ikisi de meydana gelir.

İkinci önemli çözücü etkisi; çözücü polaritesi ve ortamda sodyum tuzlarının çözünürlüğü ile bağlantılıdır. Örneğin sodyumalkoksit, ariloksit çözülebildiği fakat sodyum klorürün çözülmediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu özelliklere sahiptirler.

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerine çözücünün etkisini belirlemek kolay değildir. Ancak daha polar çözücülerin , alkoksit ve ariloksit iyonlarını iyonizasyona uğratarak , süstitüsyon hızını arttıracaklarını var saymak mantıklı görünür. Genel olarak süstitüsyonun kolaylığı sistemin şu şekilde değişmesiyle azalır.  $100^{\circ}C$  'den yüksek sıcaklıklarda Dimetilformamid > kaynama noktasında diglym > kaynama noktasında tetrahidrofur > kaynama noktasında benzen > kaynama noktasında dietil eter. Bu sıra reaktifte  $Na^{\oplus}$  iyonunun solvatasyonunun beklenen azalmasıyla yaklaşık olarak paraleldir, fakat şunu da hatırlatmak gerekir ki dimetil formamid hariç bu ortamların hepsinde reaksiyon ortamı heterojendir. Böylece reaktif çözünürlüğü etkisi farklılıklar için makul olabilir. Çözücü halojen atomlarının yerdeğiştirme sayısı üzerinde aşikar bir etki oluşturur ve reaksiyon hızı üzerine yaptığı etki basit değildir

Zhivukhin, Tolstoguzov, and Lukashovski potansiyometrik yöntem kullanarak bir kaç farklı çözücüde sodyummetoksit ve heksaklorosiklotrifosfazatrien arasındaki reaksiyonun başlangıç hızını incelemiş ve dimetilformamiddeki başlangıç hızının aseton , diokzan, butanal, dioksan-aseton veya dioksan-metil etil keton karışımlarında olandan çok daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Diğer çözücü sistemlerinde bütün halojen atomlarının yerdeğiştirmesi daha yavaştır [Allcock, 1972].

#### 2.5.4. Kullanılan Bazın Etkisi

Bir klorofosfazen ile alkol veya fenol etkileştirilmeden önce ortama bir baz veya sodyum tuzu konulmalıdır. Bu tip reaksiyonların çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin yüksek sıcaklıklarda sertleşmesi için olanlarında baz konulmayabilir. Fakat bu durum da bile bir HCl tutucunun varlığı prosesi önemli derecede kolaylaştırır.

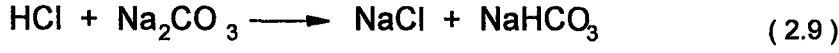
Ariloksi ve alkoksi sodyum tuzlarının kullanıldığı reaksiyonlar genellikle çok temiz, hızlı ve kolaydır. Aynı zamanda yan ürün olan NaCl 'ün uzaklaştırılması da kolaydır. Alkol ve fenol sodyum tuzları , tetrahidrofuran veya eterde çözülmüş reaktif üzerine metalik sodyumun ilavesiyle hazırlanır. Kuvvetli asidik alkol veya fenoller kullanıldığı zaman reaktifin tuzunu hazırlamak için sodyum veya potasyum hidrür kullanılabilir. Alkol veya fenoller



sodyum veya diğer yakıcı alkalilerle yan reaksiyon verdiği zaman bu metodlar uygun değildir. Bu şartlar altında HCl tutucu olarak sodyum karbonat, piridin veya trietil amin kullanılarak ılımlı reaksiyon ortamı oluşturulur (2.7). Bu yöntem özellikle spirociklik fosfazenlerin eldesinde kullanılır.

Bu reaksiyonlarda hidrohalojenür tutucu olarak bir bazın bulunması tam anlamıyla gerekmez , çünkü bu tip bazı reaksiyonlar bir baz olmaksızın da gerçekleşir. Alkol veya fenolün alkoksit veya ariloksit iyonuna dönüşümünün kolaylığı için katalizör olarak bir baz kullanılması görünüş olarak daha mantıklıdır.

Sodyum karbonat çok yavaş direk fenolleme prosesinde hidrohalejenür tutucu olarak kısmen kullanılır .



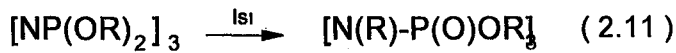
Bununla birlikte muhtemelen sodyum karbonat ile bir fenolün etkileşmesi küçük miktarda sodyum fenolatın oluşumuyla sonuçlanır (2.10).



Baz olarak piridinin kullanıldığı reaksiyonlar eser miktarda neme karşı bile oldukça hassastır. Ayrıca piridin, heksaklorofosfazen ile izole edilebilir ve kristal yapıya sahip bir bileşik oluşturur [Allcock, 1972].

### 2.5.5. Sıcaklığın Etkisi

Klorofosfazenler ile bazı flor içermeyen alkol veya alkoksitlerin reaksiyonları, alkoxisiklofosfazenin bir oksofosfazene dönüşmesinden kaçınmak için uygulanabilir en düşük sıcaklıkta tamamlanmalıdır (2.11).

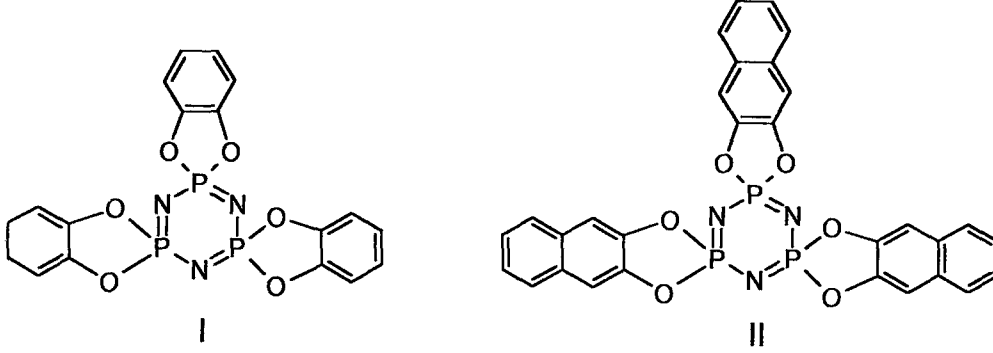


-OR metoksi veya etoksi olduğu zaman bu çeşit dönüşümler yavaş olarak oda sıcaklığında bile meydana gelebilir. Bu yüzden heksaklorosiklotrifosfazatrien ile sodyum metoksinin reaksiyonu benzen-metanol çözücü sisteminde 0°C de tamamlanır. Etanol, piridin ve heksaklorosiklofosfazetriyen etkileşmesi 0<sup>0</sup>-5<sup>0</sup>C de olur. Etanol yerine n-butanol kullanıldığında reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir.

Bununla birlikte izopropoksi , benziloksi, fenoksi veya fluoroalkoksi nükleofil olarak kullanıldığından, daha ağır sıcaklık şartları (30<sup>0</sup>C-120<sup>0</sup>C) kullanılabilir. Ariloksi ve floralkoksi fosfazenler sıcaklıkla okso fosfazenlere dönüşmezler. 250<sup>0</sup>C' de fluoroalkoksi grupları bir molekülden diğer bir moleküle değişebilir [Allcock, 1972].

## 2.5.6. Fosforda Halkalaşma Reaksiyonları

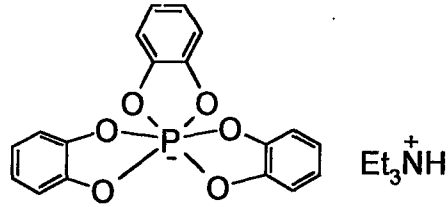
Uygun bir baz ve çözücü varlığında heksaklorosiklofosfazatrien ile katekol etkileştirildiği zaman her fosfor atomunda halkalaşmanın meydana geldiği Şekil 2.6 (I) de gösterilen ürün oluşur.



Şekil 2.6 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin katekol ve 2,3-dihidroksi-naftalin ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

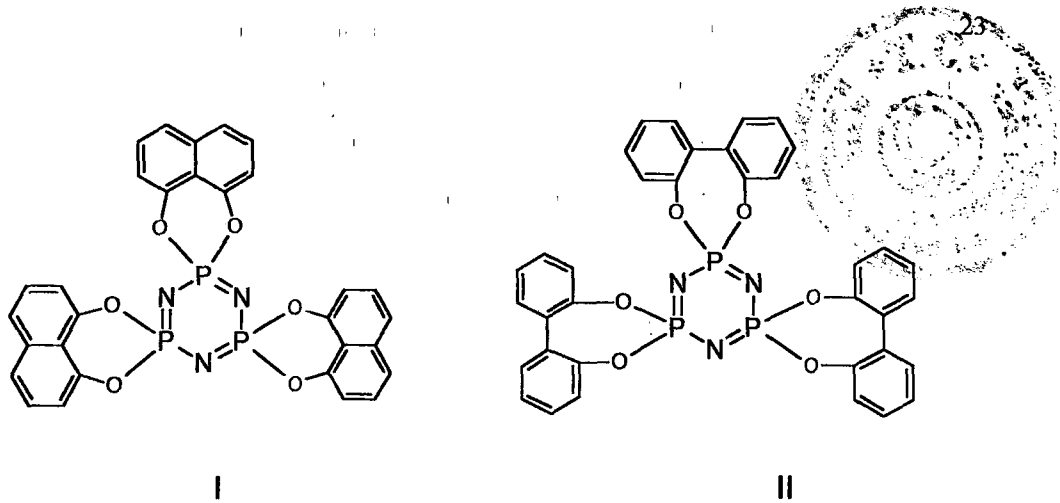
Benzer şekilde heksaklorosiklotrifosfazatrien ve 2,3-dihidroksinaftalin arasında yüksek verimli reaksiyon oluşur ve Şekil 2.6. (II) de gösterilen ürün elde edilir.

(II) nolu ürünün halkalı tetramerik analogları çok kararsızdır ve izolasyonları zordur. Baz olarak trietilamin kullanıldığında ana reaksiyon ürünü olarak fosfazen halkasının kırılmasıyla Şekil 2.7 de görülen fosforan bileşiği oluşur.



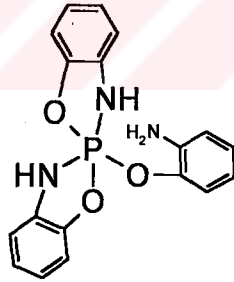
Şekil 2.7. Fosfazen halkasının kırılmasıyla oluşan fosforan bileşiği.

Fosfor üzerinde altı ve yedi üyeli spiro ariloksi sistemleri de mevcuttur. Örneğin 1,8-dihidroksinaftalin ve 2,2'-dihidroksibifenil ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonundan (I) ve (II) (Şekil 2.8) nolu ürünler elde edilir.



**Şekil 2.8.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien 1,8-dihidroksinaftalin ve 2,2'-dihidroksibifenil ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

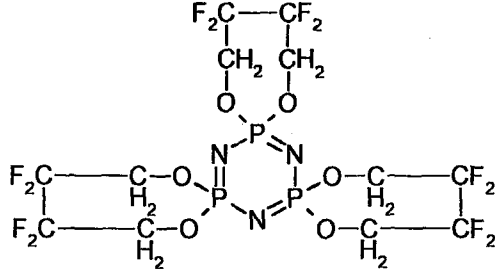
Bu iki bileşiğin siklotetrafosfazen analogları hazırlanmıştır. Şekil 2.8 (II) Nolu bileşikte Ph-Ph bağının burulma hareketinin halkalaşma ihtimalini azaltması beklenebilir. Bununla birlikte halkanın yükü, hidroliz ve fosfazenin fosforan formuna dönüşümü sırasında artar. Şekil 2.6 da gösterilen bileşikler o-aminofenol ile etkileştirildiği zaman Şekil 2.9 da görülen fosforan bileşiğine dönüşür. Şekil 2.8 verilen bileşikler ise bu şartlar altında inerttirler .



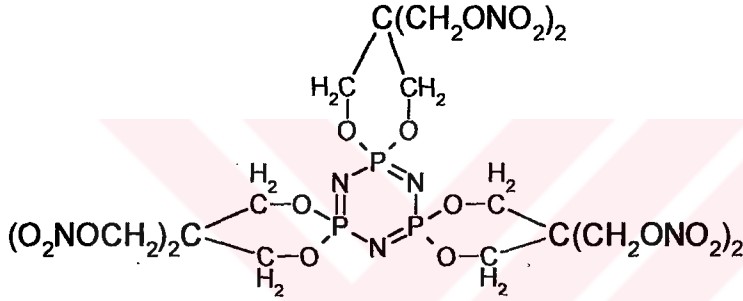
**Şekil 2.9.** Bazı fosfazen türevlerinin o-aminofenol ile etkileştirilmesi sonucu oluşan fosforan bileşiği.

Fosforda halkalaşma, bükülmez bir fenil halkası üzerinde o-fonksiyonel grupların varlığıyla sterik olarak tercih edilir, fakat alifatik diollerin halka ile çapraz bağlanma ihtimallerinin yüksek olması yüzünden halihazırda halkalaşma ihtimalinin daha düşük olması beklenebilir. Bununla birlikte heksaklorosiklotrifosfazatrien ile  $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  veya  $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$  'un Na veya trietilamin tuzları ile reaksiyona girdiği zaman spiro türevlerinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 2.10). Benzer şekilde 2,2'-bis (nitroksimetil)-3-nitroksipropan ile

heksaklorosiklotrifosfazatrienin piridindeki reaksiyonundan Şekil 2.11 de görülen türev elde edilmiştir.

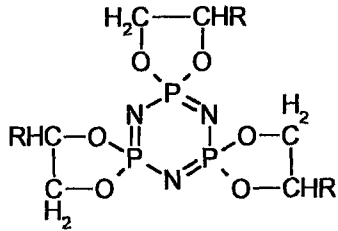


Şekil 2.10. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile HOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH' ın reaksiyonu sonucu oluşan spiro türevi.



Şekil 2.11. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2'-bis(nitroksimetil)-3-nitroksipropanı reaksiyonu sonucu oluşan spiro türevi.

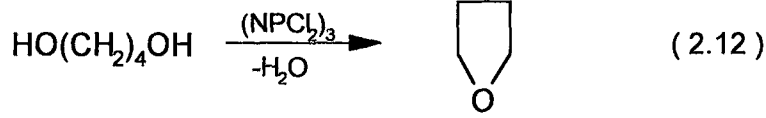
Piridin varlığında etilenglikol, propan-1,2-diol ve sikloheksan-1,2-diol ile heksaklorosiklotrifosfazatrien etkileşiminin spirosiklik türevler elde edilmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin dioller ile reaksiyonu sonucu oluşan spirosiklik fosfazen türevi.

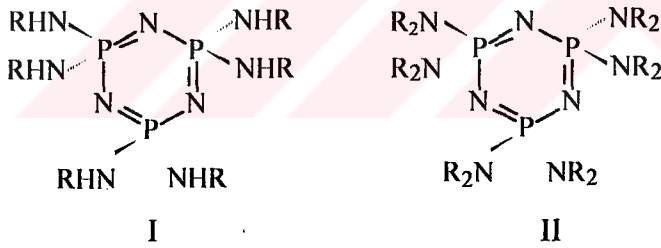
Piridin varlığında heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,4-bütandiol veya 1,3 -propandiol reaksiyona girdiği zaman yine spiro bileşiklerin oluştuğunu bildirilmiştir. Mutuszko

ve Chang daha yüksek sıcaklıklarda (200-210°C) ana ürün olarak diollerin dehidrasyonu ile siklik eterlerin oluştuğunu gözlemlemiştir (2.12) [Allcock, 1972].



## 2.6. Fosfazen Bileşiklerinin Amin Türevleri

Siklofosfazen kimyasında en fazla incelenen reaksiyonlar fosfazenler ile primer amin (Şekil 2.13.I) ve sekonder amin (Şekil 2.13.II) bileşikleri arasındaki reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlarda ortaya çıkan bazı problemler vardır. Çözütçünün etkisi bu reaksiyonlarda oldukça önemlidir. Çünkü stereo ve regio seçiciliği doğrudan etkiler. Aminofosfazen bileşiklerinde izomerleşme reaksiyonları görülmüştür.



Şekil 2.13. Heksaziklorosiklotrifosfazatrienin primer ve sekonder aminler ile verdiği tamamen sübstitüe olmuş ürünler.

Geminal olmayan bileşiklerde *cis-trans* izomerleşmesi aminhidrohalejenür bileşikleri ile sağlanabilir ki bunlar reaksiyon karışımında bulunurlar. Bazı durumlarda termodinamik veriler mevcuttur ve *cis*-ürünün bazı durumlarda termodinamik yönden tercih edildiği görülmektedir. Çözücü yardımıyla gerçekleştirilen *cis-trans* izomerinin kontrolü olayında asetonitril gibi iyi nükleofil özellik gösteren çözücüler kullanılır. 2,2-N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>'nin bazı alkoksi iyonları ile olan reaksiyonlarında önemli miktarda geminal üründen geminal olmayan ürüne doğru izomerleşme reaksiyonu gözlenmiştir. Bu reaksiyonla ilgili mekanizma henüz açıklanmamıştır.



Değişik aminlerin  $N_3P_3Cl_6$  ile olan süstitüsyon reaksiyonlarındaki davranışları Tablo 2.6 de verilmiştir . Tablo 2.6 de verilen sonuçların muhtelif değişik şekilleri olabilir. İnert çözücülerde gerçekleşen reaksiyonlarda izomerize olmamış ürünler elde edilir. Fakat az miktarda da olsa *cis-trans* izomerleşmesinin olabileceği varsayılmalıdır.

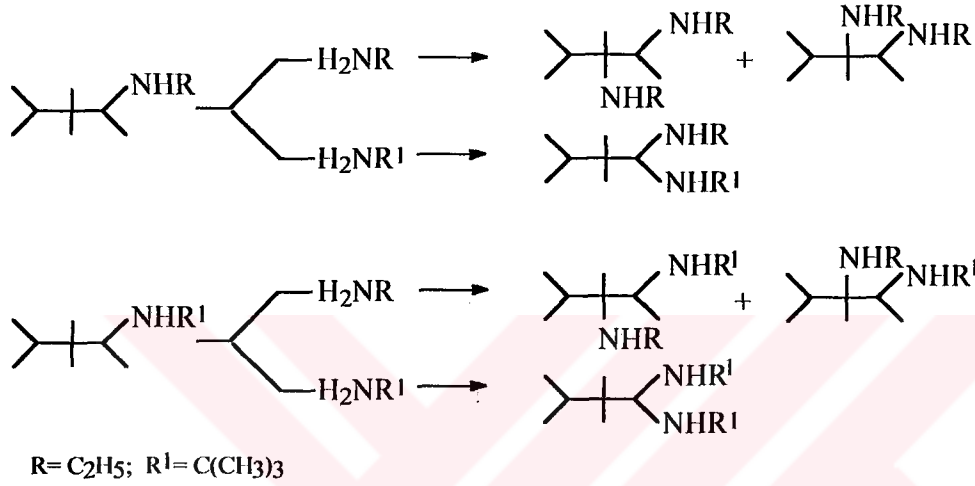
Regio seçicilik konusunda, amonyak ve primer aminler ile olan reaksiyonlarda ilginç özellikler görülmektedir. Amonyak ile tamamen geminal disüstitüe olmuş ürün elde edilirken, primer aminlerle aminin hacimi büyüdükçe reaksiyon geminal olmayandan geminale doğru kayar (Şekil 2.14). Bu davranışın açıklanması Shaw tarafından yapılmıştır. Shaw ayrıca, süstitüent olarak etilamin veya tert-butilamin kullanıldığında regio kontrolün giren reaktifler tarafından yapıldığını açıklamıştır. Sterik etkilere ilaveten  $\beta$ -haloetilaminler ile olan reaksiyonlarda elektronik etkiler de görülmüştür. Etilamin ile olan reaksiyonlarda tamamıyla geminal olmayan ürünler vermesine rağmen,  $\beta$ -haloetilaminler dietileterde tamamen geminal bileşikler oluştururlar. Asetonitrilde 2:1 geminal :geminal olmayan  $\beta$ -haloamino karışımı elde edilmiştir. Dietileterden asetonitrile kadar olan çözücülerde geminal olmayan anilin türevleri elde edilmesine rağmen, reaksiyon ortamına trialkilamin türevleri ilave edildiğinde geminal türevleri elde edilmiştir .

Tablo 2.6.  $N_3P_3Cl_6$ 'nın Bazı Aminlerle Olan Reaksiyonları

Amin	$N_3P_3Cl_{6-n}(NRR^1)_n$		
	n=2	n=3	n=4
$NH_3$	g		
$NH_2CH_3$	t>c		
$NH_2C_2H_5$	t > c	tr	g
$HN_2C_2H_4Cl$ (Dietileter)	g	tr	g
(Asetonitril)	g > ng	tr	g
$NH_2C_2H_4OCH_3$	ng	tr	g
$NH_2CH(CH_3)_2$	t > c, g		g
$NH_2CH_2C_6H_5$	g > ng		g
$NH_2C_6H_4X$ (X=H, $CH_3$ , $OCH_3$ )	ng	g~ng	g
$NH_2CH_2CO_2C_2H_5$	g		g
$NH_2C(CH_3)_3$	g		g
$NH(CH_3)_2$	t>c	t>c, g	ng
$NH(C_2H_5)_2$	t>c	t>c, g	t>c, g
$NHC_2H_4$	g~ng	g~ng	g~ng

NHC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	t>c	ng,g	c
NHC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	t>c	ng,g	c>t
NHC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	t>c	tr	tr
NH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	t>c	c,g	
NH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>	ng		
NH(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	ng		

g = geminal; ng= nongeminal; c=cis; t= trans ; tr= eser miktarda



Şekil 2.14 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin primer amin türevlerinde regioizomerlerin gösterilişi.

Primer aminler daha yüksek derecede süstitüe olurken izole edilen trisüstitüe ürünler genelde aynı reaksiyon yolunu izlerler fakat çoğu durumda trisüstitüe ürün izole edilememiştir veya edildiğinde çok az miktarda olmuştur. Bu duruma tezat olarak tetrakis türevleri genellikle geminal olarak süstitüe olmaktadır. Geminal olmayan bis- ve tris- ürünler oluştuğunda, trans izomeri kinetik olarak tercih edilir. *Cis*- izomeride kısmen izomerleşme reaksiyonlarından oluşmaktadır.

Sekonder aminlerin N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> ile olan reaksiyonlarında primer aminler ile olan reaksiyonlara göre daha belli reaksiyon yolları takip ederler. Bu reaksiyonlar genelde stereo-regio spesifik olmaktan ziyade stereo-regio seçicidir ve en çok trans-geminal olmayan izomerlere rastlanır. N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>'nın dimetilamin ile olan reaksiyonu incelenmiş olup trans -geminal olmayan izomerleri en yaygın şekildedir. Bis- ve tris- izomerleri ve tetrakis durumunda ise *cis*- ve *trans*- geminal olmayan izomerler görülmüştür . Sterik yönden daha zor reaksiyon veren aminlerden örneğin dietilamin

ve N-metilanilin gibi trans eğilimi azalır. Regio seçicilik reaksiyon ortamından etkilenir. Örneğin tris izomerlerinde geminal miktar aromatik çözücüler kullanılarak arttırılabilir. Ancak asetonitrilin kullanılması, N-metilanilin'in durumu hariç, tris geminal olmayan türevlerin oluşmasını kolaylaştırır. Sterik açıdan büyük hacimli aminlerde, örneğin disikloheksilamin, dibenzilamin ve kuvvetli elektron veren aminler (HN=PPh<sub>3</sub>) sübstütüsyonda "bis" safhasından daha öteye gitmezler. Diğer sekonder aminlerin tersine azidrin ile reaksiyon hem geminal hem de geminal olmayan yoldan ilerleyebilir.

Siklofosfazenlerin aminler ile olan reaksiyonlarında görülen karmaşık reaksiyonlar kısmen sübstütüe olmuş fosfazenler " $N_3P_3Cl_{6-n}X_n$  (X=OR, Ph)" ve bazı amin sübstütüsyonları ile incelenebilir. Ayrıca regio ve stereo kimyasal kontrolün tesbiti bu sistemler yardımıyla yapılabilir.

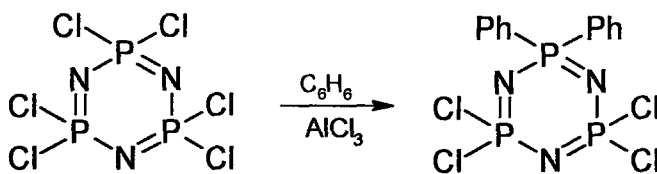
Siklotrifosfazenlerde birkaç genel eğilim gözlenebilir. Primer aminler büyük hacimli gruplarla geminal sübstütüsyona doğru eğilim gösterirler ve reaksiyonun ilerleyişi reaksiyona giren anyonu kontrol edecek şekilde olmaktadır. Sekonder aminler ise trans stereo izomerin tercih edildiği geminal olmayan ürünleri meydana getirirler [Allen, 1991].

## 2.7. Friedel-Crafts Sübstütüsyonları

### 2.7.1. Reaksiyon Karakteristikleri ve Faaliyet Alanı

#### 2.7.1.1. Fenilleme İçin Şartlar

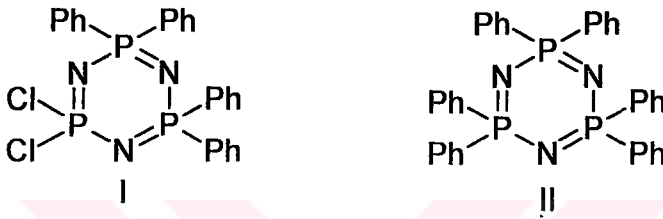
1,1-difenil-3,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazatrien molekülünün sentezi, ilk olarak Bode ve arkadaşları tarafından 1942 yılında heksaklorosiklotrifosfazatrien ile benzenin, alüminyumklorür varlığında etkileştirilmesi ile yapılmıştır [Allcock, 1972] (2.13).



(2.13)

T.C. YÖNESEN ÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Shaw ve çalışma arkadaşları, iki fenil grubundan daha fazlasının bağlanması için ağır reaksiyon şartlarının gerektiğini göstermişlerdir . Örneğin, difenil türevi, 1:2 mol oranında heksaklorosiklotrifosfazatrien ve alüminyum klorür karışımının benzen içinde birkaç gün geri soğutucu altında kaynatıldığında %25-40 verimle elde edilir.  $AlCl_3$ 'ün daha fazla oranda kullanılması verilen bu reaksiyon süresinde verimi artırmaz, fakat toz alüminyum veya trietilaminin eklenmesinin, arilasyon hızını artırdığına dair kanıtlar mevcuttur. geminal tetrafenil bileşiğinin %41 verimle ve beraberinde %16 difenil ürününü elde etmek için altı haftalık bir reaksiyon süresi



Şekil 2.15. Geminal tetrafenildikloro- ve hekzafenilsiklotrifosfazatrien bileşikleri

gerekir. Tetrafenil türevi elde etmek için, altı haftalık Friedel-Crafts reaksiyonunda başlangıç maddesi olarak difenil kullanıldığında verim yükseltilebilir (%46) ve hekzafenilsiklotrifosfazatrien bileşiği de %6 verimle elde edilir. II bileşiğini (Şekil 2.15) yüksek verimle hazırlamak için, difenil bileşiği ile benzenin ve alüminyum klorürün reaksiyonu  $150^{\circ}C$  de 48 saat paslanmaz çelikten bir otoklavda gerçekleştirilir. I ve II bileşiklerinin yapıları (Şekil 2.15), difenilfosfinik asit (II için) ve fosforik asidin (I için) ve yalnızca difenilfosfinik aside (II için) hidrolizi ile ispatlanmıştır[Allcock, 1972].

### 2.7.1.2. Diğer Ligandların Bağlanması

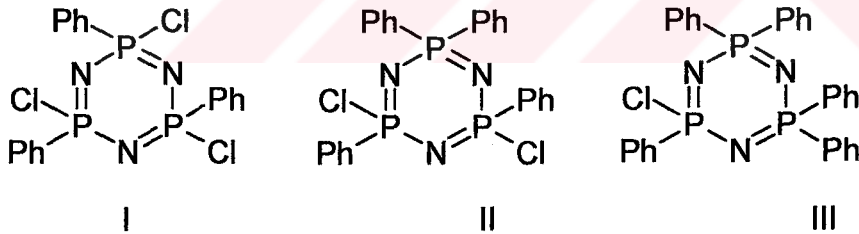
Tolilsiklofosfazener, alüminyum klorür varlığında  $(NPCl_2)_3$  (I) veya  $N_3P_3Cl_4Ph_2$  (II) (Şekil 2.15) ve toluen arasındaki reaksiyon ile hazırlanabilir, fakat ağır reaksiyon şartları gerektirir. Örneğin,  $N_3P_3(C_6H_4Me)_2Cl_4$  bileşiğinin bis-tolil türevleri I bileşiğinin toluendeki 80 saatlik reaksiyonundan hazırlanmıştır. Bis- ve tetrakis- (ksilil) türevleri de hazırlanabilir, fakat mesitilen, 1,2,4,5-tetrametilbenzen, anisol, bifenil, tiyofen ve furan reaktif değildir.

38

Klorbenzen heksaklorosiklotrifosfazatrien ile Fredel Crafts şartları altında, p-klorofenilsiklofosfazenler, vermek üzere reaksiyona girmez. Bundan dolayı klorbenzende 48 saat kaynattıktan sonra bir mono süstitüe türev  $N_3P_3(C_6H_4Cl-p)Cl_5$  ve iki izomerik bis aril türevi  $N_3P_3(C_6H_4Cl-p)_2Cl_4$  oluşur. 11 günlük reaksiyon sonucu bir tetrakis- ve bir heksakis(p-klorofenil) türevi oluşur. Klorbenzenin bu reaksiyondaki reaktifliği, bağıl olarak reaksiyon sıcaklığının yüksek olmasına bağlıdır [Allcock, 1972].

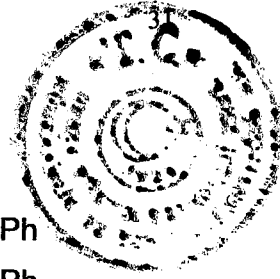
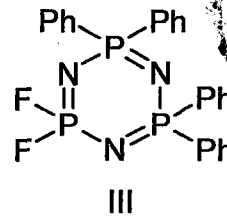
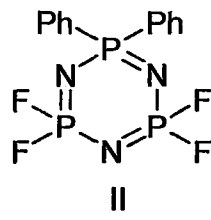
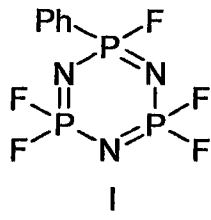
### 2.7.1.3. Diğer Substratların Etkileri:

Geminal olmayan fenil gruplarının etkisi araştırılmıştır. 1,3,5-trikloro-1,3,5-trifenilsiklotrifosfazatrien (I) (Şekil 2.16) , 1:30-35 mol oranında aşırı alüminyum klorür ile benzende 3-6 saat arası kaynatılır ve tetrafenil türevinin (II) (Şekil 2.16) cis ve trans izomerleri iyi verimle elde edilir. Fakat, (I) bileşiğine yalnızca 15-20 kat aşırısı eklenirse, %70-90 verimle pentafenil bileşiği (III) (Şekil 2.16) 2-5 günlük bir reaksiyonla elde edilir. Demir klorür ve kalay klorür (I) bileşiğinin cis-trans izomerizasyonuna sebep olmasına rağmen (I) bileşiğinin arilasyonunu katalizleyemezler.



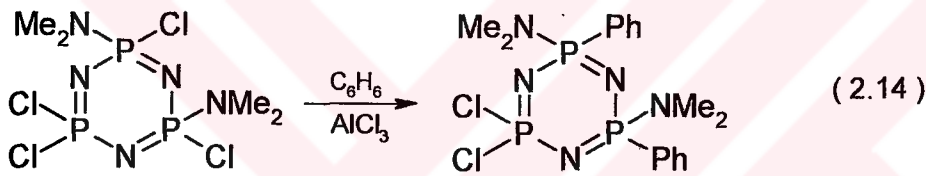
Şekil 2.16. Non-geminal Trifeniltrikloro-, Non-geminal Tetrafenildikloro- ve Pentafenilklorosiklotrifosfazatrien Bileşikleri

Fenilpentaflorosiklotrifosfazen (I) (Şekil 2.17) bileşiği de, alüminyum klorürün varlığında, benzende kaynatılarak ve trietilamin ile 24 saat süresince arillenebilir ve geminal difenil türevi (II) (Şekil 2.17) oluşur. Benzer şekilde 1,3-difenil-1,3,5,5-teraflorosiklotrifosfazatrien, geminal tetrafenil bileşiğini (III) (Şekil 2.17) vermek üzere arillenir. (III) bileşiğinin geminal yapısı  $^{31}P$  ve  $^{19}F$  NMR verilerinden anlaşılmıştır.



Şekil 2.17. Pentaflorofenil-, geminal difeniltetrafloro- ve geminal tetrafenil-diflorosiklotrifosfazatrien bileşikleri.

Dimetilamino gruplarının Friedel Crafts arilasyonun üzerine etkisi incelenmiştir. 1,3-bis(dimetilamino)-1,3-difenil-5,5-teraklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin benzen ve alüminyum klorür tarafında yapılan arilasyonu, geminal olmayan difenil türevini verir (2.14) [Allcock, 1972].



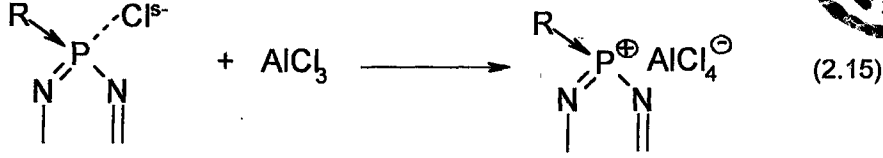
## 2.7.2. Friedel-Crafts Arilasyonunun Mekanizması

Bu proses için geçerli olan bir mekanizma şu şekilde açıklanabilir:

- (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 'ün arilasyonu sırasında mono-, tris- veya pentakis aril türevlerinin oluşmaması,
- Süstitüsyonun geminal yoldan yürütmesi,
- Geminal difenil veya tetrafenil gruplarının ardışık arilasyon üzerindeki hız geciktirme etkisi,
- Dimetilamino grupları aril gruplarını aynı fosfor atomuna doğru yönlendirir, uzak bir PCl<sub>2</sub> birimine yönlendirmez.

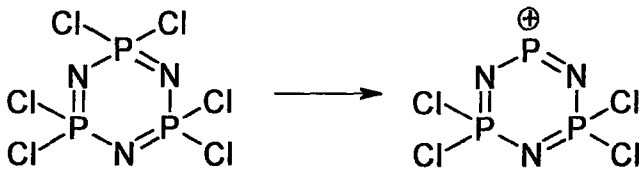
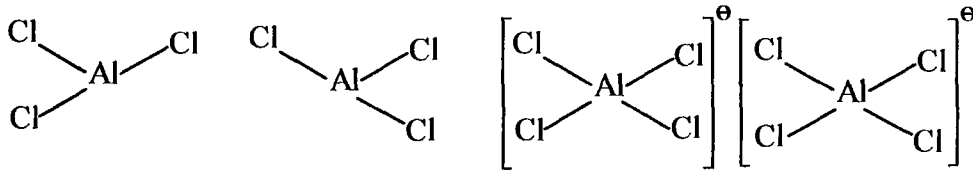
Ph-P-Cl birimindeki bir fenil grubunun, Cl-P-Cl grubundaki bir klor atomundan daha etkili olduğu görülür. Bu durumda elektronun bir liganttan karşılanması, P-Cl bağının elektronları ile klorun ayrılmasını desteklediğini gösterir. Bu etkinin onaylanması, elektron veren bir dimetilamino grubunun bir fenil grubunu, PCl<sub>2</sub>

parçasını uzaklaştırmasından ziyade geminal pozisyona yönlendirmesi ile oluşumu gözlenmesi ile olur (2.15).



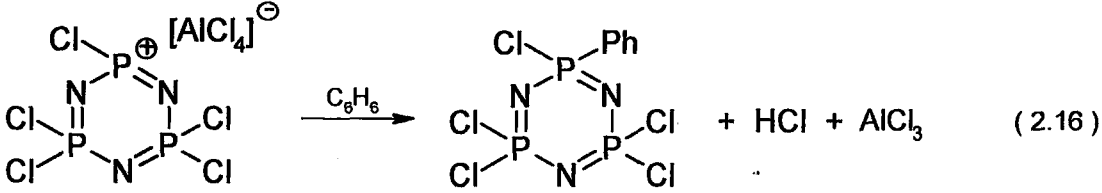
Benzer şekilde tolil grupları da geminal olarak bağlanırlar. Diğer bir yandan, bir p-klorofenil birimindeki elektron-çekme etkisi, bir mono(p-klorofenil)-pentaklorosiklotrifosfazatrienin neden izole edilebildiğini açıklayabilir.

Alüminyum klorür katalizörü, bu reaksiyon için çok gereklidir, hatta yüksek sıcaklık reaksiyonları için bile eğer katalizör olmaz ise,  $(N\text{P}Cl_2)_3$ , nicel olarak benzen çözeltisinden tekrar geri elde edilir. Katalizörün fonksiyonu, diğer Friedel-Crafts reaksiyonlarındaki gibi, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu adımda farklı araştırmacılar tarafından iki alternatif yorum önerilmiştir. Birincisinde, yapısı  $N_3P_3Cl_6 \cdot 2AlCl_3$  olan kompleksin izolasyonunun ve reaksiyon stokiometrisinin kanıt olarak verilmesidir ki, burada iyonize olmuş fosfazenyum yapısı reaktif bir ara üründür (Şekil 2.18).



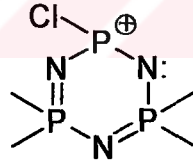
Şekil 2.18. Fosfazenyum kationunun oluşumu.

Diğer öneride, basit fosfazenyum tipi türlerin bir klor iyonunu uzaklaştırarak fosfazenyum yapısının oluşmasıdır. Daha sonra bu oluşan türler bir aromatik molekül üzerine elektrofilik saldırı yaparlar ve HCl ile AlCl<sub>3</sub> serbest kalır (2.16). Fosfazenyum tipindeki ara ürünlerin varlığı, klorofosfazen polimerizasyon reaksiyonlarında ara ürün olan benzer türler için kanıt olması görüşünde mantıklıdır.



Fosfazenyum tipi ara ürünler, fenil ve tersiyer aminofosfazenlerin alüminyum klorür varlığındaki cis-trans izomerizasyonunun sebebinin izah eder.

Reaksiyonun yavaşlığı için sebepler, oluşan katyonun büyüklüğü ve fosfazen halkasının elektronik karakteristikleri ile ilgilidir. Bundan dolayı, fosfazenyum gibi türlerin benzen üzerine saldırısı, yapıya büyük hacimli fenil gruplarının



eklenmesinden dolayı geciktirilebilir. Bir farklı yorum, fosfazenyum elektrofilliğinin, pozitif yükün dağıtılması ile azaltılması şeklinde yapılabilir. Bunun nedeni aşağıda şekilde gösterildiği gibi azotun çiftlenmemiş elektronlarının etkisidir (Şekil 2.19) [Allcock, 1972].

Şekil 2.19. Fosfazenyum Katyonunda Azotun Çiftlenmemiş Elektronlarının Etkisi

## 2.8. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

Fosfazen türevleri süstitüe olan grupların özelliklerine bağlı olarak sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizörü, yanmaya dayanıklı malzeme, antikanserojen madde gibi uygulama alanları araştırılmıştır.



Fosfazen türevlerinin araştırılmış olan uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

### 2.8.1. Sıvı Kristal

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien kendisi sıvı kristal özellik göstermez fakat çeşitli ligandlarla süstitüsüyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği bulunmuştur. Son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar olmaktadır. [ Moriya and Kajiwara, 1995; Allcock, 1995 ]

Sıvı kristal maddeler hesap makinaları, telefonlar, saatler, ofis ekipmanları, bilgisayarlar, minyatür televizyonlar ve otomobil ön tablosu panelinde kullanılmaktadır.

Fosfazen polimerlerinin sıvı kristal özellikleri siklik yapıdaki fosfazenlere göre daha yaygın olarak incelenmiştir[ Atkins and Singler, 1995; Kim and Allcock, 1987 ]

### 2.8.2. Gaz Geçirgenliği

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S gazları ile denemeler yapılmıştır [ Allcock, 1993; Peterson,1993]

### 2.8.3. Gaz Sensör

Fosfazen türevlerinin gaz sensör olarak uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda ivme kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O<sub>2</sub> [ Manners, 1996 ] gazı ve nem [ Zerbi,1996 ] için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur.



## 2.8.4. Tıbbi Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin pek çok tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve çok değişik sonuçlar elde edilmiştir. Fosfazen türevlerinin tıbbi uygulama alanlarını kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Kanser tedavisinde antikanser ajanı olarak: Yapılan çalışmalarda fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde yapılan deneylerinde tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği bulunmuştur [ Lahana,1980; Francois, 1981].
2. İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazenin türevleri çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur [ Wunsch ve Kiener, 1975; Kiener, 1973; Kilgore, 1972 ].
3. Kontakt Lens olarak kullanımları: Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır [Kitayama and Mori, 1989; Kusuda and Hakozaiki,1994 ].
4. Organ naklinde uygulamaları: 1995' de yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyouyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır [ Palma, 1995 ].
5. Diş dolgu maddesi olarak kullanımları: Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabilirlikleri bulunmuştur [Ohashi and Anzai, 1986 ].
6. Enzim inhibitörü olarak kullanımları: Yapılan araştırmalar sonucu bazı fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği bulunmuştur [ Sullivan and Medina, 1984].

## 2.8.5. Yüksek Sıcaklıkta Kullanma Alanları

Akışkan fluoroalkoksifosfazenler, sodyumfluoroalkoksitlerin siklik trimerik veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağlı ürün



dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler 300°C civarında kararlıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir. Bu ineri akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar; bunları yanmaya karşı dirençli hidrolitik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaşa koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmeleridir [Ratz, 1962 ; Kober and Lederle, 1966].

Yüksek ısıya dayanıklı contalar, fren balataları, bileyiciler ve izolatörlerin kullanımına uygundur. Klorofosfazenler ile kaplanan fiberglasların, bükülmeye ve aşınmaya karşı direnci artar. Benzer şekilde muamele edilmiş asbest ve diğer fiberli malzemeler ısıya, yanmaya ve neme dayanıklı izolatörlerin yapımında kullanılır. Klorofosfazenlerden sağlanan reçineler, ısıya dayanıklı kaplamaların, laminatların, yapıştırıcıların ve yanmaz malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca fosfazenler, yağlayıcıların yüke dayanma kapasitesini artırmak için katkı maddesi olarak da kullanılır. Uzun alkil zincirli alkoksifosfazenler, nitroselülozun film oluşturma özelliğini geliştirir [Redjarn, 1958 ; Peters and Teja 1957].

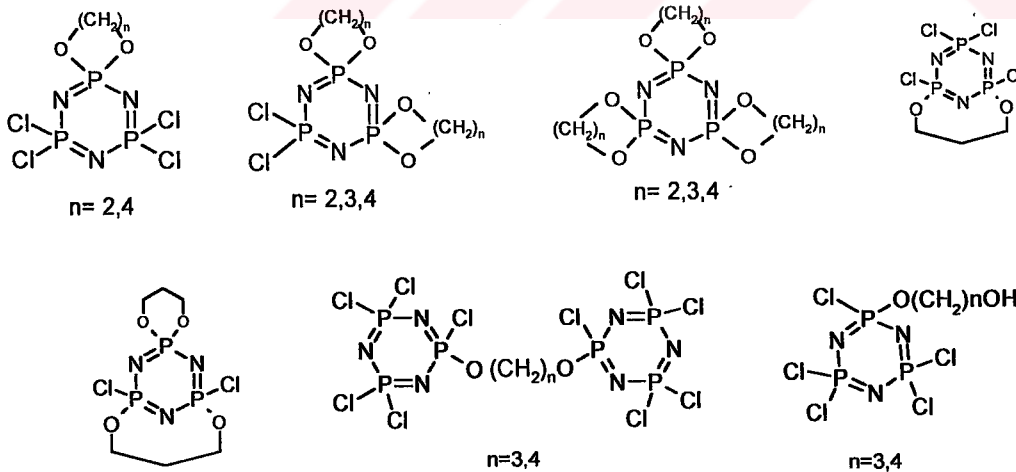
### **2.8.6. Fosfazen Türevlerinin Toksik Özellikleri**

Siklotrifosfazenin, tavşanlar üzerinde yapılan deneme çalışmalarında deri yoluyla alınması sonucunda toksik bir etkisine rastlanmamıştır. Fakat fareler üzerinde yapılan çalışmalar solunum yoluyla alınması sonucunda akciğer ve böbreklerde hafif değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir:

## 3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR

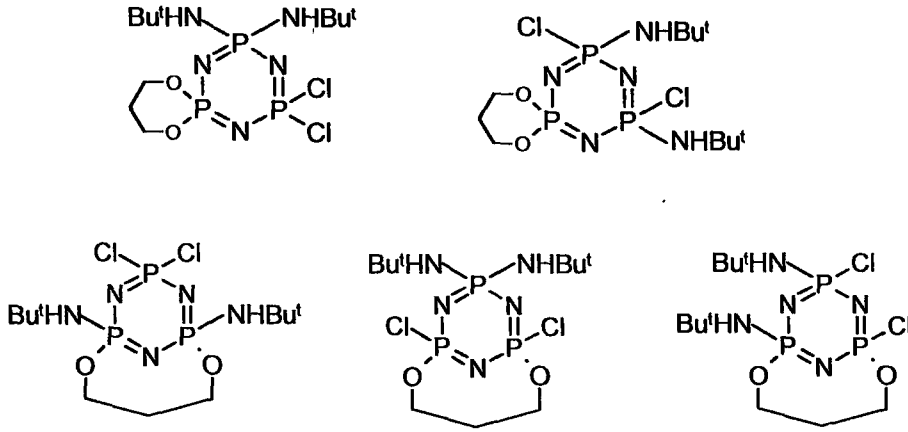
### 3.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile Diollerin Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,2-etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol'ün reaksiyonları sistematik olarak incelenmiştir. Çalışma sonunda toplam dokuz spiro, bir ansa, bir spiro-ansa, iki köprülü ve iki tane açık zincirli olmak üzere toplam onbeş adet bileşik elde edilmiştir (Şekil 3.1). Etilendiol ile olan reaksiyonda köprülü ve açık zincirli türevler izole edilebilmiştir. Etilen ve propilendiol ile olan reaksiyonlarda ana ürün spiro türevleridir. Butilendiol ile dikkate değer miktarda köprülü türevler oluşmuştur. Spiro-ansa bileşiği dispiro izomerinden daha az miktardadır. Ansa türevleri ise eser miktarda izole edilmiştir. Köprülü bileşikler açık zincir bileşiklerden daha yüksek verimle elde edilmiştir [Shaw, 1989].



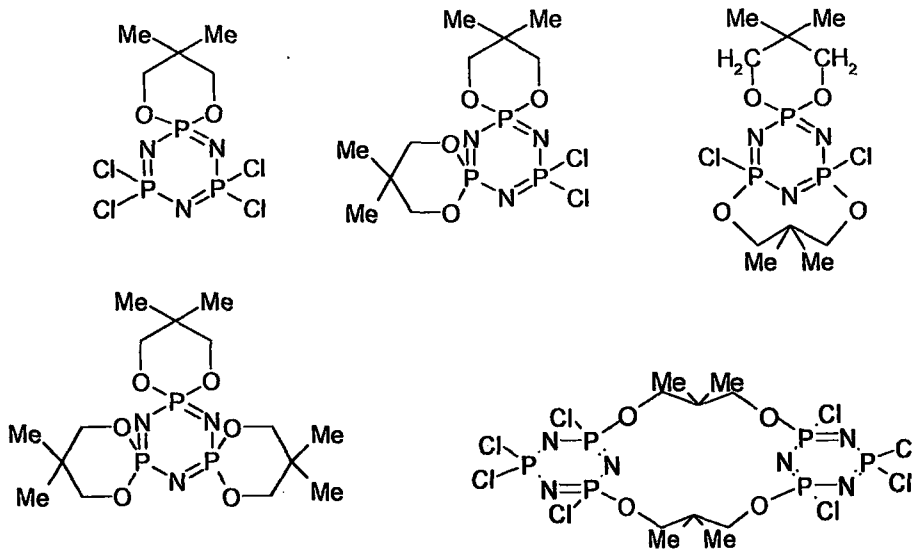
Şekil 3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile diollerin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

Bu bileşiklerden 1,3-propandiol türevlerinin ter-butilaminle reaksiyonları da incelenmiştir (Şekil 3.2) [Shaw, 1989].

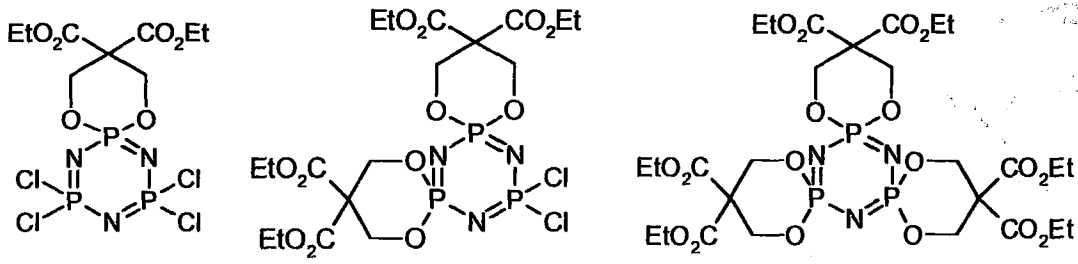


Şekil 3.2. 1,3-Propandiol türevi trimer bileşiklerinin ter-butilaminle reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 2,2-dimetil-1,3-propandiol ve bis(hidroksimetil) malonat türevleri ile de reaksiyonları incelenmiştir. 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile olan reaksiyondan ansa, spiro ve köprülü türevlerin üçü de elde edilirken (Şekil 3.3), bis(hidroksimetil)malonat ile olan reaksiyondan sadece mono-, bis- ve trisspiro türevler izole edilmiştir (Şekil 3.4)[Shaw 1989].

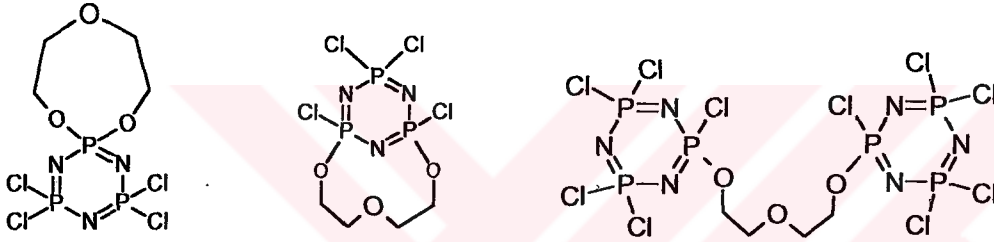


Şekil 3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.



**Şekil 3.4.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile bis(hidroksimetil)malonatın reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

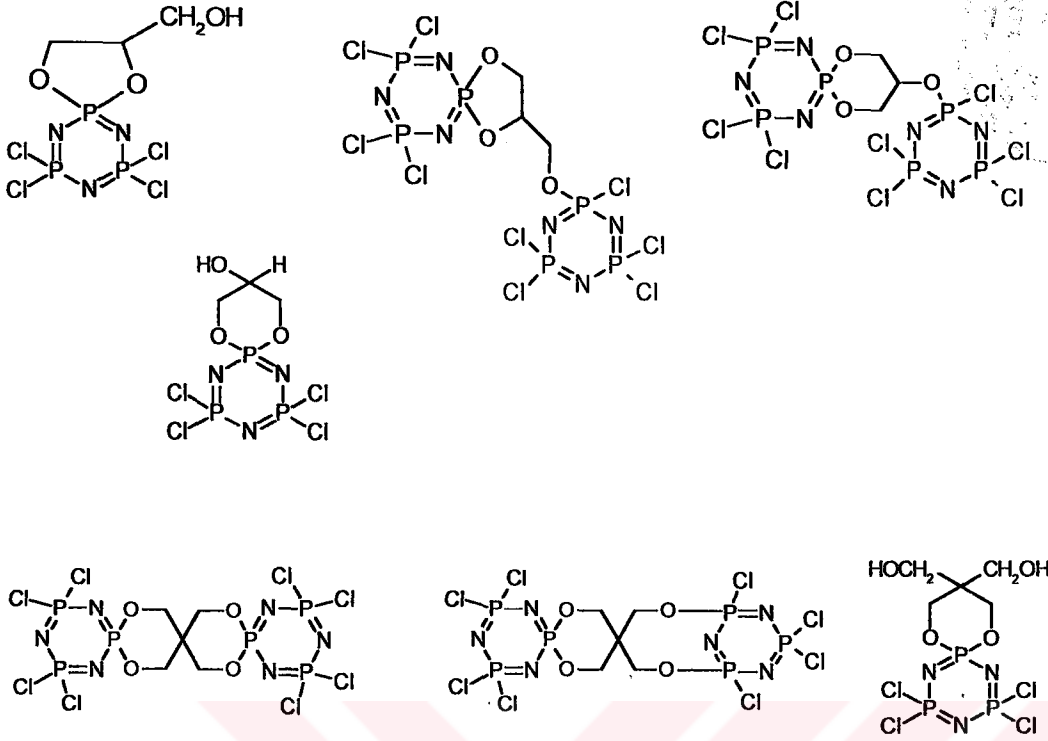
Benzer şekilde 1,5-bishidroksi dietileter ile trimerin reaksiyonundan 3 bileşik izole edilmiştir ki bunlar; spiro, ansa ve köprülü türevlerdir (Şekil 3.5) [Shaw, 1989].



**Şekil 3.5.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,5-bishidroksi dietileterin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

### 3.2. Trimer ile Tri- ve Tetrafonksiyonlu Alkollerin Reaksiyonları

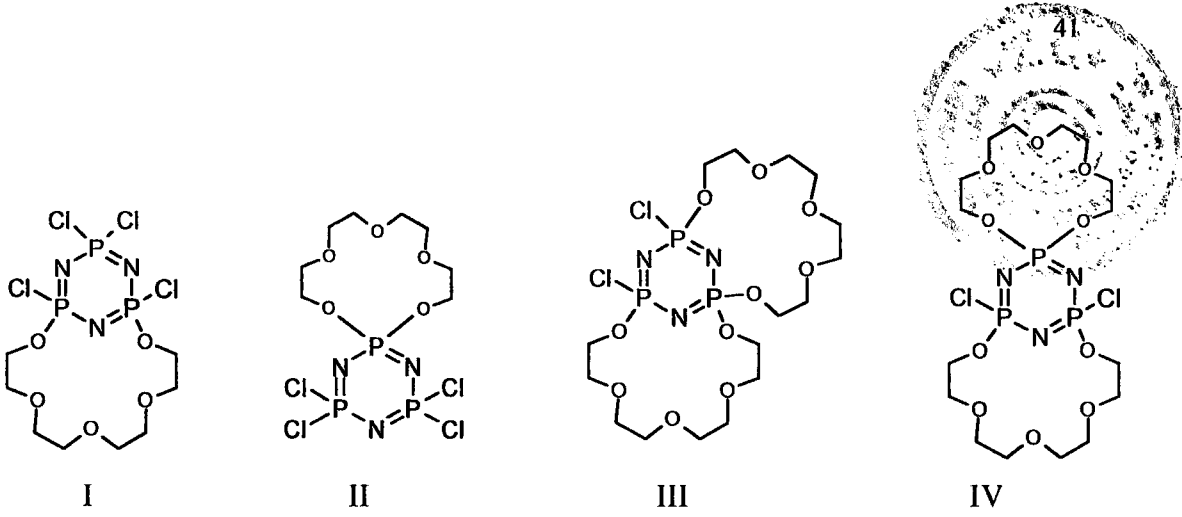
Trimerin tri- ve tetrafonksiyonlu alifatik alkollerle de reaksiyonları incelenmiş ve aşağıdaki fosfazen türevleri elde edilmiştir (Şekil 3.6) [Shaw, 1989].



**Şekil 3.6.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tri- ve tetrafonksiyonlu alkoller ile reaksiyonları sonucu oluşan bileşikler

### 3.3. Trimer ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu

K.Brandt ve arkadaşları tarafından sodyumhidrür varlığında tetraetilenglikol ile hekzaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyondan polimerik ürünlerin yanı sıra mono-ansa(I), mono-spiro(II), spiro-ansa(III) ve bis-ansa(IV) (Şekil 3.7) türevlerini içeren makrosiklik siklofosfazenler elde edilmiştir. Bu reaksiyonda en yüksek verimle elde edilen mono-ansa türevidir. HCl tutucu olarak piridin kullanıldığında mono-ansa türevi bile çok az miktarda oluşmaktadır. Buradan anlaşıldığı gibi sodyumhidrür kullanıldığında template etki sayesinde makrosiklik ürünlerin oluşumu artmaktadır [Brandt et al., 1995].



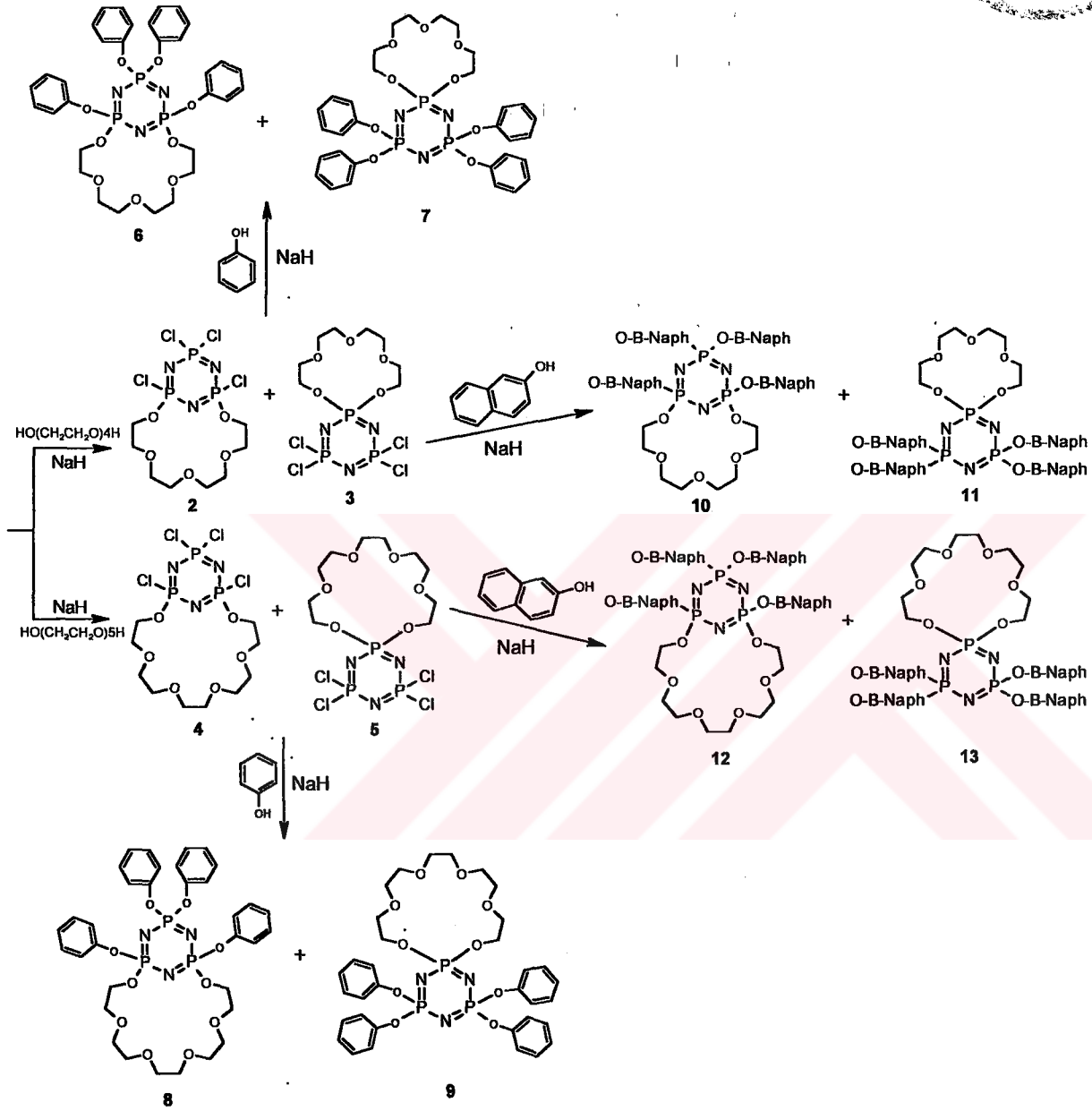
**Şekil 3.7.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

### 3.3.1. Tetraetilenglikol ve Pentaetilenglikol Türevi Trimer

#### Bileşiklerinin Reaksiyonları

Tetraetilenglikol ve pentaetilenglikol, hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile reaksiyona sokulup elde edilen mono-spiro ve mono-ansa makrosiklik fosfazenlerin sodyumfenolat ve sodyumnaftolat ile reaksiyonları incelenmiştir (Şekil 3.8) [Brandt et.al., 1995].

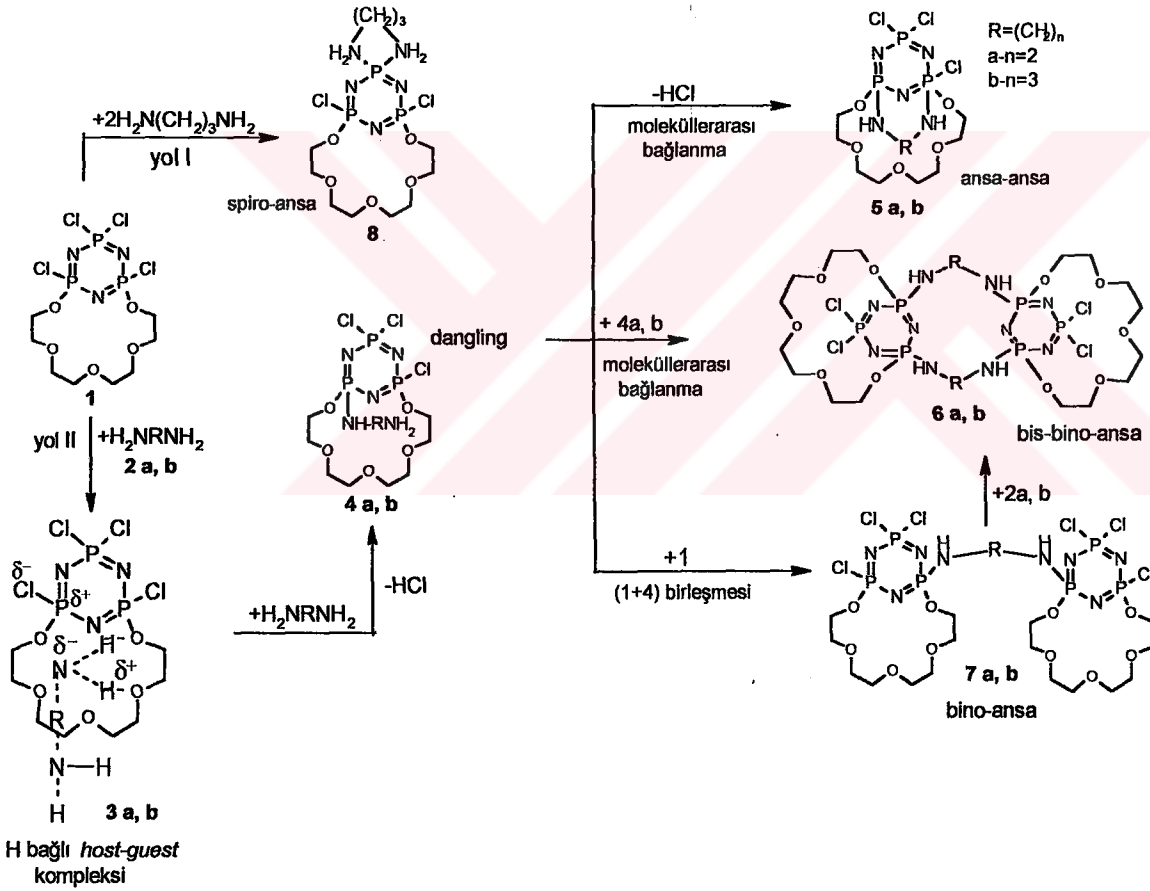




**Şekil 3.8.** Tetraetilenglikol ve pentaetilenglikol türevi trimer bileşiklerinin sodyumfenolat ve sodyumnaftolat ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

Bir başka çalışmada 1,2-diaminoetan(2a) (Şekil 3.9) ve 1,3-diaminopropan(2b) (Şekil 3.9) ile monoansa[(oksitetraetilenoksi]tetraklorosiklotri-fosfazenin (P-N-P-taç, 1)reaksiyonu incelenmiştir. Ansa-ansa ürünleri(5a,b)(Şekil 3.9) ile birlikte çift(6a,b)(Şekil 3.9) ve tek köprülü(7a,b) (Şekil 3.9) bis(PNP-taç) bileşikleri izole edilmiştir [Brandt et.al., 1997].

Önerilen mekanizmaya göre, 1 nolu bileşik ile diaminler muhtemelen hidrojen bağları yoluyla kompleksleşerek reaksiyonu başlatmaktadırlar. Böylece araürün olarak H köprülü “host-guest” kompleksleri oluşmaktadır. Self assembly, 1 bileşiğinin oksijen veya azot atomlarının eşleşmemiş elektron çiftleri ile diaminlerin  $\text{NH}_2$  grupları arasında veya N-H-O nun hidrojen bağlarının çift dallanması yoluyla vuku bulur. Aminoliz reaksiyonunda başlangıç ürününün açık zincirli yapı olduğu düşük sıcaklık  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumundan ve ham ürünün kütle spektrumundan buunmuştur.



Şekil 3.9. Monoansa[oksitetra(etilenoksi)]tetraklorosiklotrifosfazatrienin 1,2-diaminoetan ve 1,3-diaminopropan ile reaksiyonu

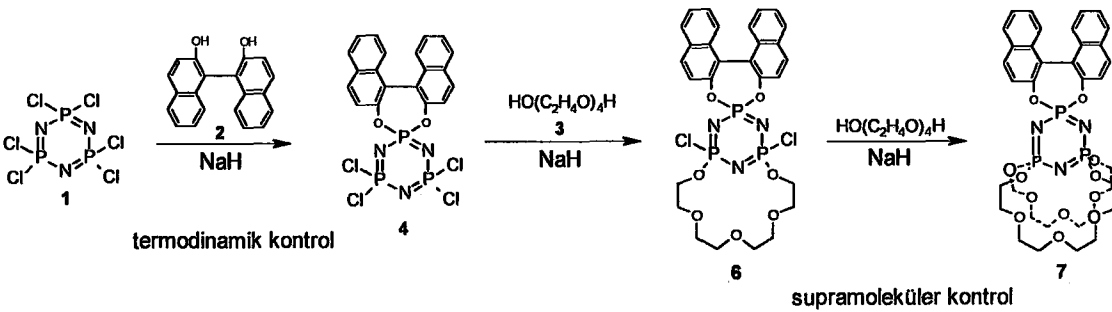
Yine aynı çalışma grubu daha sonra n sayısı 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12 olan diaminler ile monoansa[(oksitetraetilenoksi)]tetraklorosiklotrifosfazenin

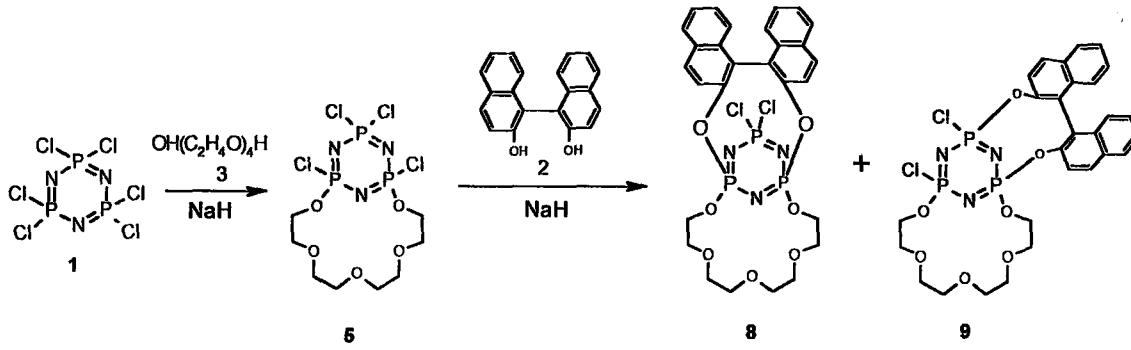
reaksiyonlarını incelemiştir. Bu reaksiyonlarda da ansa-ansa, bino-ansa ve bis-bino-ansa olmak üzere üç tür fosfazen bileşiği izole edilmiştir [Brandt et.al., 1999].

K.Brandt ve arkadaşları trimerin tetraetilenglikol ve 2,2-dihidroksi-1,1-binaftil(bis- $\beta$ -naftol)'ün sodyum tuzları ile de reaksiyonları incelenmiştir [Brandt et.al., 1997].

Şekil 3.10.(a) da görüldüğü gibi ilk önce disodyumbis-naftolat trimer ile reaksiyona sokularak tetrakloro mono-spiro(binaftalendioksi)siklotrifosfazen(4) türevi elde edilmiştir. Bu ürün aşırı disodyum glikolat ile etkileştirilmiş ve mono(6) ve bis siklofosfazen(7) türevleri izole edilmiştir. Reaksiyonun ilk basamağı termodinamik faktörler tarafından kontrol edilmektedir. Çünkü 7 üyeli kararlı spiro halkası oluşmuştur. Diğer taraftan ikinci basamakta mono ve bis P-N-P taç türevlerinin oluşumu Na kationunun template etkisiyle kontrol edilmektedir. Özellikle mono P-N-P taç türevinden bis P-N-P taç türevinin oluşumu, tetrakloro mono-spiro (binaftalendioksi) bileşiğinden mono taç türevinin oluşumundan daha hızlıdır.

Daha sonra Şekil 3.10 (b) de görüldüğü gibi, önce P-N-P taç türevini oluşturmak üzere tetraetilenglikolün sodyum tuzu ile trimer etkileştirilerek 1,3-ansa-(oksi(tetraetilenoksi)) bileşiği(5) izole edilmiş ve bu bileşik bis naftolat ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyondanda biri ikinci derecede (9) ve diğeri birinci derecede (8) olmak üzere yalnızca iki tane ansa-siklosüstitüe regio izomer elde edilmiştir.





supramoleküler kontrol

(b)

**Şekil 3.10.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ve bisnafitolat ile reaksiyonları.

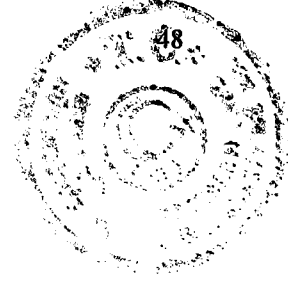
## 4.KULLANILAN MADDE VE ALETLER

*Tablo 4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler*

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Alüminyum Klorür	Merck Ltd.	801082	Susuz, sentez için
Anilin	Merck Ltd.	822256	Ekstra saf, >99.0 %
Benzen	Merck Ltd.	101782	Ekstra saf, ≥99.5 %
Dibenzilamin	Fluka Ltd.	33680	Sentez için, ≥95.0 %
Diklorometan	Merck Ltd.	106049	Ekstra saf, ≥99.0 %
Fenol	Fluka Ltd.	77612	≥99.0 %
Fosfonitrilik klorür(trimer)	Fluka Ltd.	79562	≥98.0 %
n-Hekzan	Merck Ltd.	104368	Ekstra saf, ≥95.0 %
n-Heptan	Merck Ltd.	104365	Ekstra saf, ≥99.0 %
Hidroklorik asit	Merck Ltd.	100319	Sentez için, 32%
Kloroform	Merck Ltd.	102431	Ekstra saf, 99.0-99.4 %
Metanol	Merck Ltd.	106008	Ekstra saf, ≥99.5 %
n-Pentan	Merck Ltd.	107176	Ekstra saf, ≥95.0 %
Petrol eteri	Fluka Ltd.	77380	(40-70°C)
1,3-Propandiol	Merck Ltd.	807481	Sentez için, >98.0 %
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063-0200 mm
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	106649	Susuz, min 99.0 %
Sodyum hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, 60 %
Tetraetilenglikol	Merck Ltd.	808619	Sentez için, >97%
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	822306	Sentez için, >99.0 %
2,4,6-Triter-butilfenol	Aldrich Ltd.	T4, 940-9	96%

*Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar*

<b>Adı</b>	<b>Modeli</b>	<b>Bulunduğu Yer</b>
Erime Noktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	GYTE
NMR Spektrometresi	Bruker 200 MHz	TÜBİTAK-ANKARA
	Bruker 500 MHz	Londra Üniversitesi Birkbeck College
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
X-Ray Diffractometer	Enraf Nonius KappaCCD	Southampton Üniversitesi
DSC		Londra Üniversitesi Birkbeck College



## 5.DENEYSEL BÖLÜM

### 5.1.Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon(inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra içinden argon gazı geçirildi, argon gazı ile dolu iken soğutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografi ve preparatif kromatografi teknikleri kullanılarak saflaştırıldı.

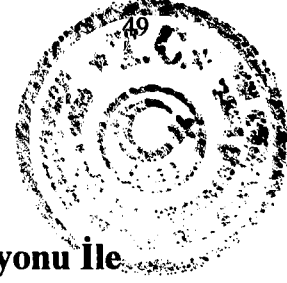
#### Kuru THF Hazırlanması:

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran(THF) %27 K, %73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için argon verilerek kapatıldı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

#### Kuru Heptan Hazırlanması:

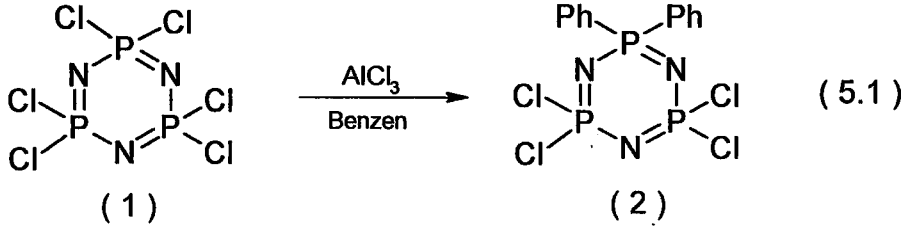
NaH'ün parafinden temizlenmesi amacıyla kullanılan heptan metalik Na üzerinde geri soğutucu altında 6 saat ısıtıldı ve argon atmosferinde distillendikten sonra kullanıldı.

## 5.2. Deneyler



### 5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Craft Reaksiyonu İle

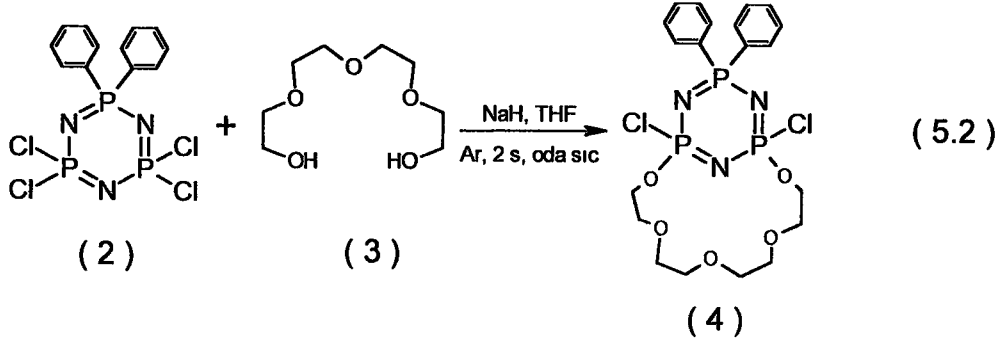
#### Fenillenmesi



Literatürde belirtildiği şekilde [Acock, 1964] 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien hazırlanır. Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik balon içerisinde, argon atmosferinde trimer (7.5 g, 21.6 mol) 65 ml kuru benzende çözülür ve çözelti aseton-sıvı azot karışımında ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ) soğutulur. Susuz toz alüminyumklorür hızlı bir şekilde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra 3 gün geri soğutucu altında ısıtılır (yağ banyosu sıcaklığı  $95-100^\circ\text{C}$ ). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve buzlu, 2N 200 ml HCl çözeltisine dökülür. Sulu faz benzen ile 3-4 kez ekstrakte edilir. Benzen fazları birleştirilip  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'la kurutulur. Döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak benzen uzaklaştırılır. Sarı renkli 9.11 g ham ürün elde edilir. Ham ürünün ayrılması için uygun bir kolon (3.5 cm, 90 cm) silikajel(230-400 mesh, 100 gr) ile doldurulur. Önce yürütücü olarak petrol eteri( $40-70^\circ\text{C}$ ) kullanılarak reaksiyondan etkilenmeden kalan trimer ayrılır. TLC ile kontrol edilerek kolondan trimer gelişi bittikten sonra, petrol eteri( $40-70^\circ\text{C}$ )-benzen (4:1) çözücü karışımı yürütücü olarak kullanılır ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien (2) alınır. Erime noktası  $93^\circ\text{C}$  (lit en:  $93-95^\circ\text{C}$ ) olup, beyaz kristal yapıdadır ve reaksiyon verimi % 45 dir.

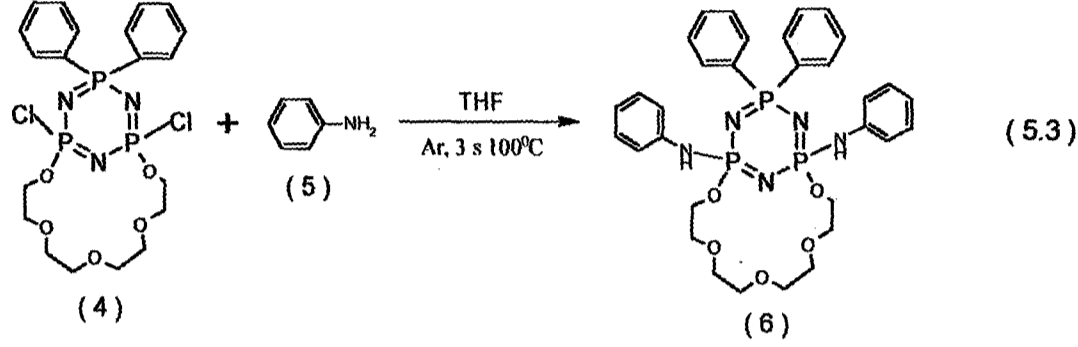


## 5.2.2. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien İle Tetraetilenglikolün Reaksiyonu



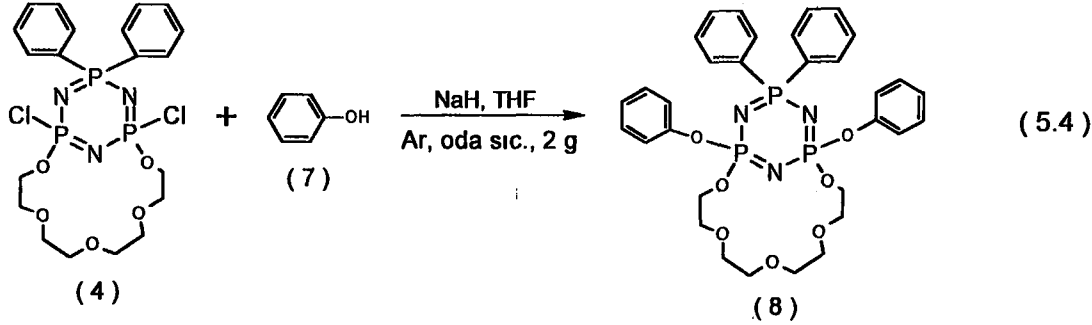
Üç boyunlu yuvarlak dipli 500 ml'lik balonda argon atmosferi altında 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien (2.15g, 5mmol) ve tetraetilenglikol(1.94g, 10mmol) 200 ml kuru THF da çözülür. Sodyum hidrür (0.8 g; 20mmol) tuz-buz banyosunda ( $\approx -8^{\circ}\text{C}$ ) soğutulmuş reaksiyon karışımına ilave edilir. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile kontrol edilir ve reaksiyon oda sıcaklığında 2 saatte tamamlanır. THF-hekzan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile incelendiğinde  $R_f$  değeri farklı 2 leke görülür. Önde yürüyen maddenin reaksiyona girmeyen 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien olduğu, standart maddeyle TLC de yan yana yürütülerek(  $R_f$  değerleri aynı) anlaşılır. Silikajel (230-400 mesh, 90 gr) ile doldurulmuş kolondan (3.5cm, 90cm) THF-hekzan (1:2) çözücü sistemiyle önce 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien, ikinci olarak da (4) nolu ürün alınır. Elde edilen ürün diklorometan-heptan (1:2) çözücü sisteminde yeniden kristallendirilir. Ürünün erime noktası  $101.9^{\circ}\text{C}$  olup, beyaz kristal yapıdır ve reaksiyon verimi % 20 dir.

### 5.2.3. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotri- fosfazatrien İle Anilinin Reaksiyonu



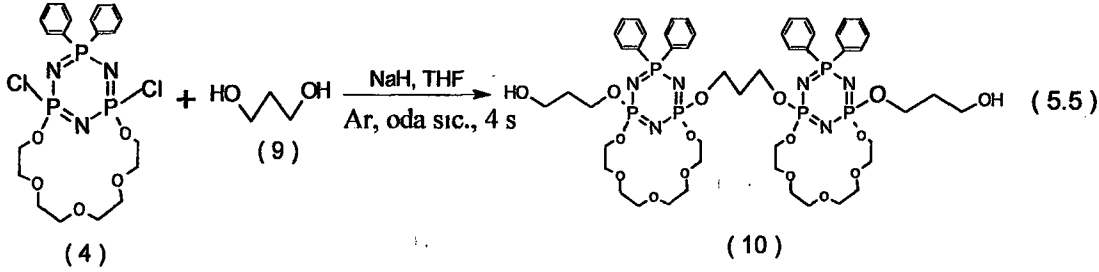
Üç boyunlu yuvarlak dipli 50 ml'lik balon içerisinde, argon atmosferinde 6,6-difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien (4) (0.8 g; 1.4 mmol), anilinin (5) aşırısında (7.8 g; 84 mmol) çözülür, 3 saat geri soğutucu altında sıcaklığı 100-110<sup>0</sup>C olan yağ banyosunda ısıtılır. Reaksiyona son verilir ve bir gece buzdolabında bekletilir. Reaksiyon karışımına 100 ml saf su ilave edilir ve 3 defa 50 ml diklorometanla ekstrakte edilir. Diklorometan fazları birleştirilip, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulur. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır ve daha sonra yüksek vakum uygulanarak eser haldeki çözücü kalıntıları alınır ancak katılaşma olmaz. Ham ürün yeniden diklorometanda çözülür ve n-pentana damla damla ilave edilir. Oluşan çökelekler G4 filtreden süzülür süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldığında kalan kısmın anilin olduğu TLC incelemesinden anlaşılır. Filtrenin üstünde kalan kısım diklorometanla çözülerek alınır, diklorometan fazı konsantre edilir ve metanol ilave edilerek kristallendirmeye bırakılır. Açık eflatun-pembe renkli kristaller oluşur(6). Erime noktası 157-158<sup>0</sup>C dir. Reaksiyon verimi %76 dır.

#### 5.2.4. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotri- fosfazatrien İle Fenolün Reaksiyonu



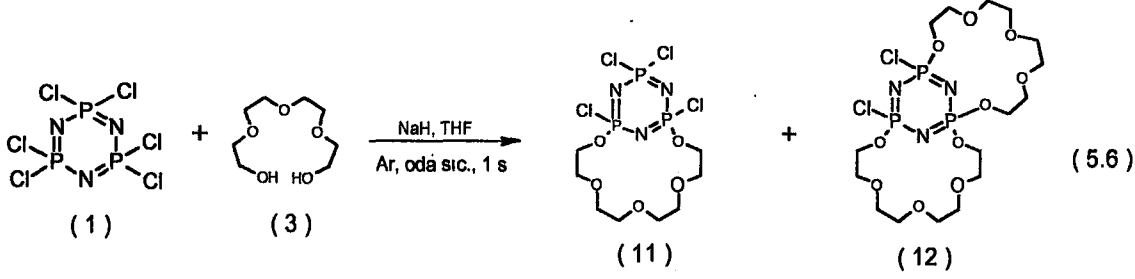
Üç boyunlu balonda yuvarlak dipli 100 ml'lik argon atmosferi altında 20 ml taze distillenmiş kuru THF içine NaH (0.048g; 2mmol) konur ve üstten 10 ml kuru THF da çözülmüş fenol (7), (0.188g; 2 mmol) damlatılır. 2 saat oda sıcaklığında karıştırılır, beyaz sodyum fenolatların çöktüğü görülür. Reaksiyon karışımı aseton-sıvı azot sistemiyle yaklaşık  $-80^{\circ}\text{C}$  ye soğutulur ve 10 ml kuru THF da çözülmüş 6,6-difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra-(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien, (4) (0.55g; 1mmol) yavaş yavaş ilave edilir. 2 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülür, süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Eser miktardaki çözücü kalıntılarını uzaklaştırmak için yüksek vakum uygulamakta yağlı vakum pompası kullanılır. Silikajel (70-230 mesh, 100 g) ile doldurulmuş kolondan (3.5 cm, 90 cm) hekzan-THF(1:1) yürütücü sistemi kullanılarak bir ürün izole edilir. İzole edilen ürün diklorometan-hekzan (1:3) sisteminde yeniden kristallendirilir. Ürün(8) beyaz kristal olup erime noktası  $83^{\circ}\text{C}$  dir. Reaksiyon verimi % 58 dir.

### 5.2.5. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotri- fosfazatrien İle 1,3-Propandiolün Reaksiyonu



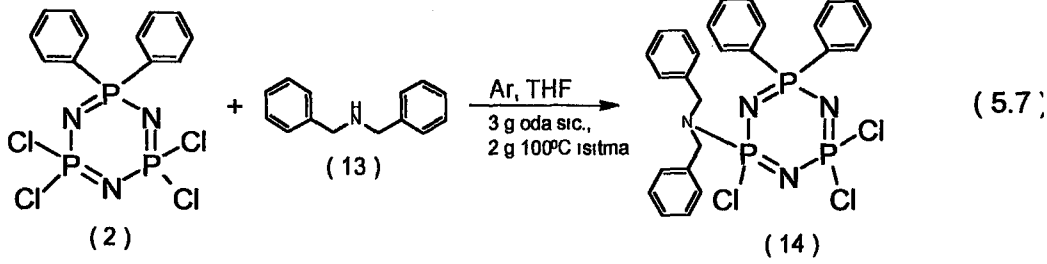
Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml'lik balonda, argon atmosferi altında 25 ml kuru THF içinde çözülmüş 1,3-propandiole, (9) (0.0176 g; 1 mmol), NaH (0.08 g; 2 mmol) ilave edilir ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. NaH'ün gri rengi kaybolur ve beyaz renkli sodyum 1,3-propanolatlar çöker. Bu karışım tuz-buz banyosunda soğutulur. Üzerine 25 ml kuru THF da çözülmüş 6,6-difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifos-fazatrien, (4) (0.55 g; 1mmol) damlatılır. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon balonundaki karışımın sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi için tuz-buz banyosu reaksiyon balonunun altından alınır. 4 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyonun yürüyüşü TLC tekniği ile izlenir ve başlangıç maddesinin reaksiyon ortamında kalmadığı anlaşılınca reaksiyona son verilir. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülür ve tuzlar ayrılır. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak ısıtma yapmaksızın uzaklaştırılır. İçinde kalabilecek eser miktardaki çözücü kalıntılarını uzaklaştırmak için yağlı vakum pompasına takılır. THF da çözülerek hekzan-THF (1:1) çözücü sisteminin kullanıldığı TLC yöntemiyle incelendiğinde 2 yeni ürünün olduğu görülür. Ham ürünün ayrılması için uygun bir kolon (3.5 cm, 90 cm) silikajel (70-230 mesh, 100 gr) ile doldurulur ve hekzan-THF (2:1) sistemi yürütücü olarak kullanılarak 2 madde izole edilir. İlk alınan ürün miktar olarak çok az olduğundan analize gönderilemedi. İkinci ürün mumsu yapıdadır(10). Reaksiyon verimi %35 dir.

## 5.2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle Tetraetilenglikolün Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli 500 ml'lik balonda, argon atmosferi altında hekzaklorosiklotrifosfazatrien (3.48g; 10mmol) ve tetraetilenglikol (3.88g; 20mmol) 300 ml kuru THF da çözülür ve tuz-buz banyosunda soğutulur. NaH(0.96g; 40mmol) ilave edilir. Reaksiyon 1 saatte tamamlanır. G4 filtreden süzülür ve ısıtma yapmadan vakumda çözücü uzaklaştırılır. Yağsı bir madde kalır. 50 ml benzende çözülür ve üzerine hekzan ilave edilir. Hekzan ilave edilince molekül ağırlığı yüksek olan polimerik türevler çöker, üstte kalan kısım dekante edilir. THF-Hekzan(1:1) sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı silikajel (230-400 mesh, 100 gr) kolondan (3.5 cm, 90 cm) iki ürün alınır (11,12). Alınan ürünler diklorometan-hekzan(1:1) çözücü sisteminde yeniden kristallendirilir. Ürünlerin her ikisi de beyaz renkli kristal olup 11 Nolu ürünün erime noktası 86<sup>0</sup>C, 12 Nolu ürünün erime noktası 106.3<sup>0</sup>C dir. 11 nolu ürün %4, 12 nolu ürün % 10 verimle elde edilmektedir.

### 5.2.7. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien İle Dibenzilaminin Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml'lik balonda 6,6-Difenil-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien (1.075g ; 2.5mmol) 40 ml kuru THF içinde çözülür ve dibenzilamin (2 g ; 10 mmol) ilave edilir. TLC ile kontrol edilir ve başlangıç maddesinin ortamda kalmadığı görülür. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınarak 100 ml saf su ilave edilir. 2 Defa 75 ml kloroformla ekstrakte edilir. Kloroform fazları birleştirilip  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur, çözücü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırılır. Yüksek vakumda eser miktardaki çözücü kalıntılarını uzaklaştırmak için 10 dakika yağlı pompa ile vakum yapılır. THF da çözülerek THF-hekzan(1:1) çözücü sisteminde TLC yapılır ve biri dibenzilamin olmak üzere 3 leke görülür. Silikajel (70-230 mesh, 100 g) ile doldurulmuş kolondan( 3.5 cm; 70 cm) THF-hekzan çözücü sistemiyle ilk alınan ürün (14)  $137^0$ - $139^0\text{C}$  erime noktasına sahip olan beyaz renkli kristaldir. Kolondan ikinci olarak dibenzilamin, üçüncü olarak da koyu viskoz bir ürün elde edildi.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, tetraetilenglikol türevi fosfazenlerin mono- ve difonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve bileşiklerin yapılarını aydınlatarak mümkün olan uygulama alanlarını bulmaktır.

Bu amaç doğrultusunda önce heksaklorosiklotrifosfazatrien  $AlCl_3$  varlığında benzen ile etkileştirildi ve 6,6-difenil-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği elde edildi. Elde edilen bileşiğin  $NaH$  varlığında tetraetilenglikol ile reaksiyonundan 6,6-difenil-2,4-(oksitetraetilenoksi)-2,4-diklorosiklotrifosfazatrien bileşiği izole edildi. Bu bileşiğin anilin ile olan reaksiyonundan (6) nolu ürün, fenol ile olan reaksiyonundan (8) nolu ürün, 1,3-propandiol ile olan reaksiyonundan (10) nolu ürün izole edildi.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ile olan reaksiyonundan (11) ve (12) nolu ürünler izole edildi. Bu ürünler daha önce K.Brandt ve çalışma grubu tarafından izole edilmiştir. Ancak (12) nolu ürünün söz konusu yayında sıvı olduğu bildirilmektedir. Bizim çalışmamızda bu ürün beyaz kristal olarak elde edildi ve yapısı x-ışınları difraktometre ölçümleri ile aydınlatıldı.

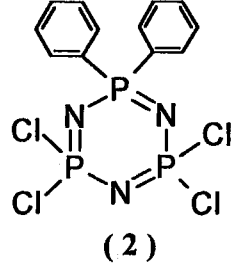
Bu reaksiyonlar dışında 6,6-difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrienin, 2,4,6-tritersiyerbutilfenol ve dibenzilaminle reaksiyonları da incelendi. Ancak 2,4,6-tritersiyerbutilfenol ile olan reaksiyondan başlangıç ürünleri geri izole edilirken, dibenzilaminle olan reaksiyonda başlangıç maddeleri dahil saf olarak hiçbir ürün izole edilemedi. Bu reaksiyonlarda sterik engelliğin olduğu düşünülmektedir. Ayrıca; 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenil (2) bileşiği dibenzilaminle etkileştirildi ve uygulanan reaksiyon şartlarında sadece bir klor atomunun dibenzilaminle yer değiştirdiği (14) nolu ürün elde edildi.

Elde edilen ürünlerin yapı aydınlatma çalışmaları FT-IR, element analizi, kütle ve NMR incelemeleri ile yapıldı. Ayrıca (4), (6) ve (12) nolu ürünlerin x-ışınları difraktometre ölçümleri ile kristal yapıları da belirlendi.



## 6.1. 6,6-Difenil-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien

### Bileşğinin Yapı Tayini



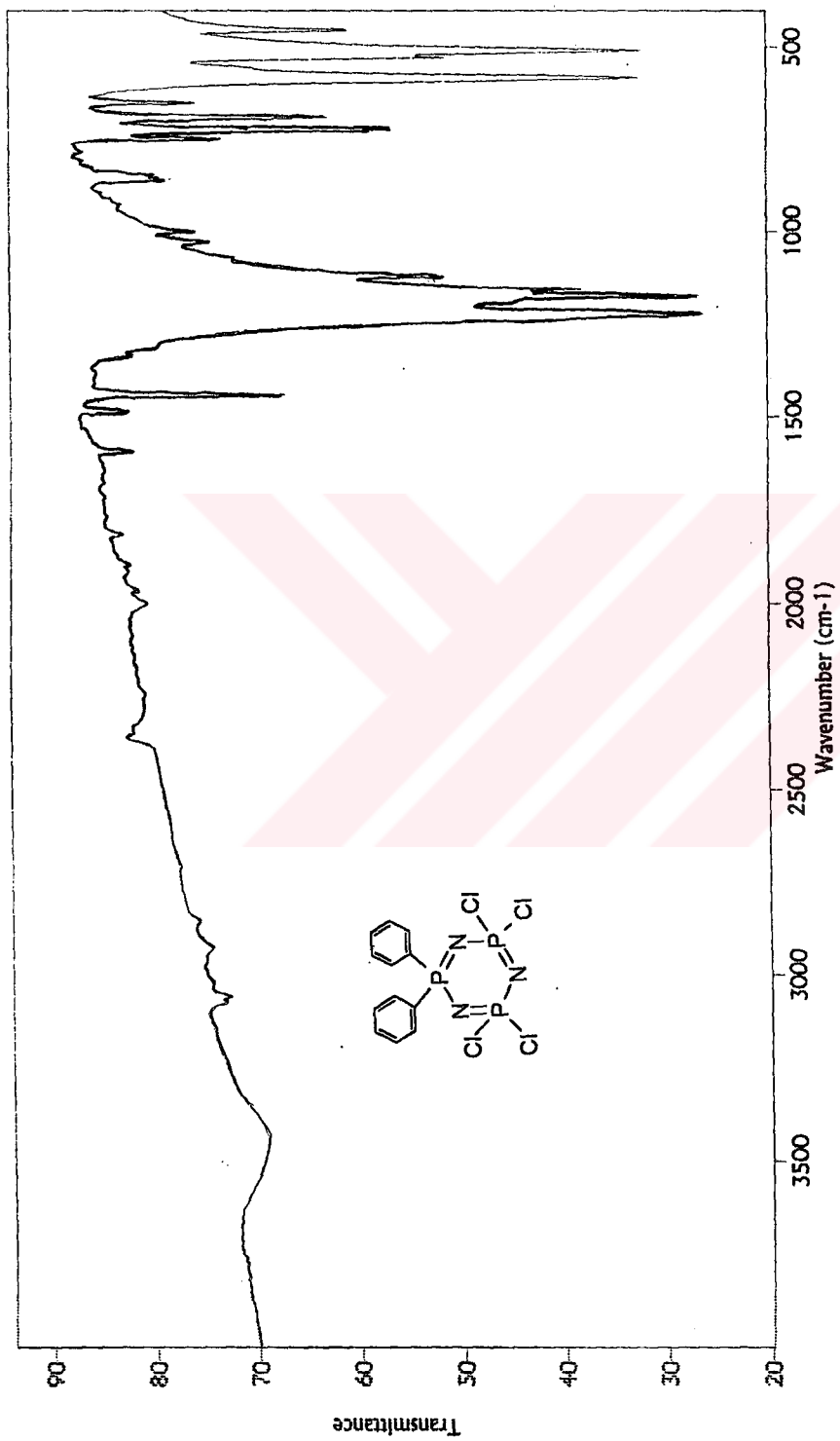
Şekil 6.1. 6,6-Difenil-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşği.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin  $AlCl_3$  varlığında Friedel-Craft reaksiyonu ile fenillenmesi sonucu geminal difeniltetraklorosiklotrifosfazatrien bileşği (2) elde edilir. Erime noktası  $93^{\circ}C$  (literatürde e.n.  $93-95^{\circ}C$ ) dir. Bu bileşğın yapı incelemeleri şu şekildedir:

Element Analizi		
Hesaplanan (Bulunan)		
% C	33.44	(33.75)
% H	2.34	(2.48)
% N	9.75	(9.77)

FT-IR  $\nu_{max/cm^{-1}}$  (KBr) : 3050 (aromatik C-H gerilmesi); 1591, 1484, 1440 (aromatik C=C gerilmeleri); 1221, 1174 ( P=N gerilmeleri); 583, 527 (P-Cl gerilmesi) (Spektrum 6.1.).

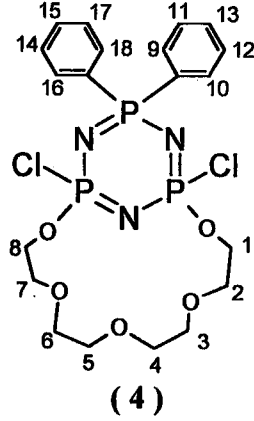




Spektrum 6.1. 2 Nolu Bileşigin FT-IR Spektrumu



## 6.2. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)] siklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



Şekil 6.2. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien bileşiği.

6,6-Difenil-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien, (2) ile tetraetilen glikolün reaksiyonundan 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien(4), bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğe ait yapı değerlendirmeleri şu şekildedir:

### Element Analizi

Hesaplanan (*Bulunan*)

% C	43.47	(43.31)
% H	4.74	(4.7)
% N	7.6	(7.34)

**FT-IR**  $\nu_{\max/\text{cm}^{-1}}$  (KBr) : 3059 (aromatik C-H gerilmeleri); 2891, 2875(alifatik C-H gerilmeleri ); 1600, 1467, 1455 (aromatik C=C gerilmeleri); 1438(P-Ar); 1213(P=N gerilmeleri); 1148, 1110, 1068, 1035(aromatik C-H düzlem içi eğilmeleri ve C-O-C asimetrik gerilmeleri); 741, 692(aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi); 553 (P-Cl gerilmesi) (Spektrum 6.2.).

**MS (Electron impact) (EI)** m/z (%): 550.3(4)[M]<sup>+</sup>, 507.2(41)[M-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 481(12)[M-2Cl]<sup>+</sup>, 463.3(25)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 420 (21) [M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 393.4(100)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 357.4(27)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 321.5(13)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCl]<sup>+</sup>, 279(10), 104.1(23) (Spektrum 6.3.).

[N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] bileşiğinin dış referans olarak kullanıldığı CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **proton decoupled** <sup>31</sup>P NMR spektrumunda , 20.45- 20.65 ppm arasında (PCl(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O) gruplarının P atomlarına ait ikili pik ve 22.05- 22.35 ppm arasında (PPh<sub>2</sub>) grubunun P atomuna ait dörtlü pik görülmektedir. Fenillerin bağlı olduğu fosfor atomu (PCl(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O) gruplarının P atomlarından dörde yarılrken (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub>=28.13 ve <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>=28.11 ), (PCl(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O) gruplarının P atomları da (PPh<sub>2</sub>) grubunun P atomundan önce ikiye (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub>=28.18) daha sonra birbirlerinden tekrar ikiye (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub>=1) yarılmışlardır.( Spektrum 6.4.).

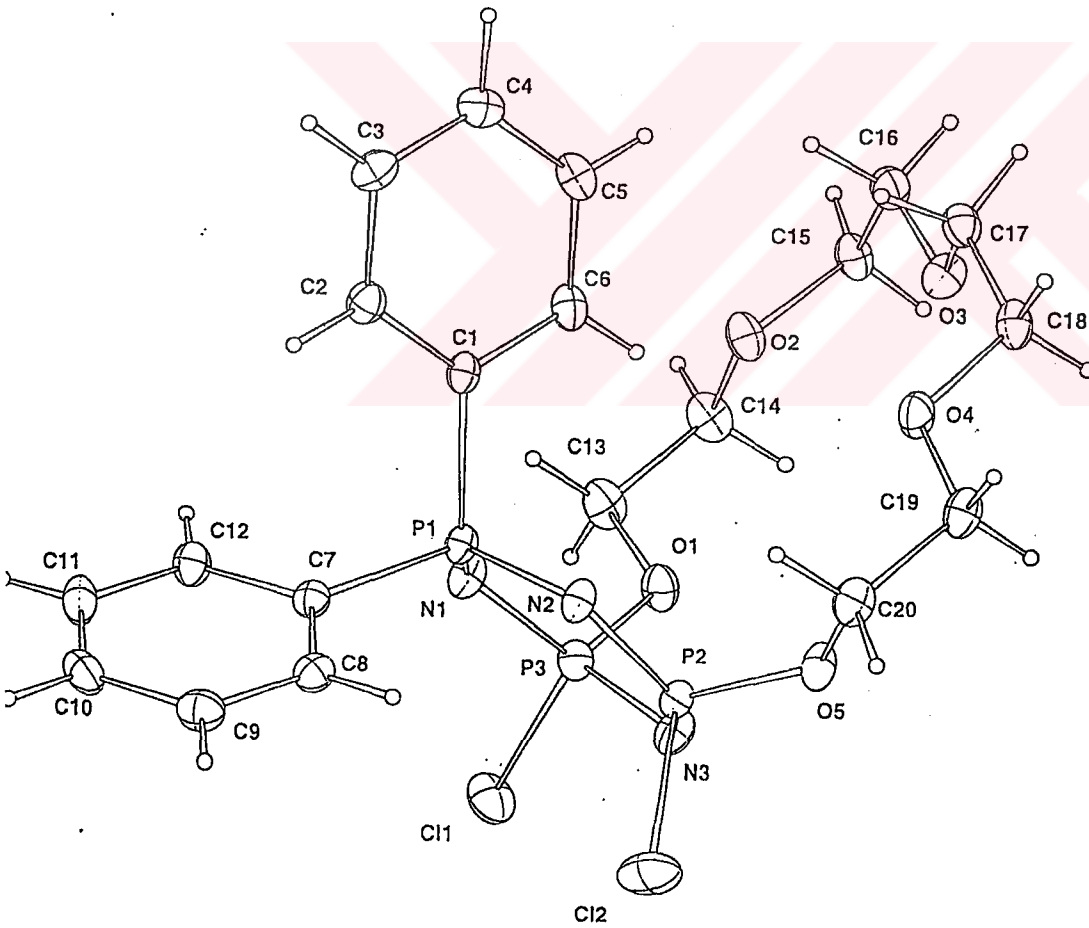
CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **fosfor coupled** <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 3.4-4.5 ppm arasında alifatik protonlara ait pikler, 7-8 ppm arasında aromatik protonlara ait pikler görülmektedir. 4-4.5 ppm arasındaki pikler 1 ve 8 nolu CH<sub>2</sub> protonlarına ait olup, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> den (≈ 50Hz) ve komşu CH<sub>2</sub> lerden dolayı (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7 Hz) çoklu olarak yarılmışlardır. 3.65-3.85 ppm arasındaki pikler 2 ve 7 nolu CH<sub>2</sub> protonlarına ait olup <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> den ve komşu CH<sub>2</sub> lerden dolayı (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7 Hz) çoklu olarak yarılmışlardır. Hangisinin 1 veya 8 ve hangisinin 2 veya 7 olduğuna karar vermek zordur. Ancak Cl atomlarını gören protonlar ile fenil gruplarını gören protonların farklı olduğu açıktır. 3.4-3.6 ppm arasındaki pik çokluğu ise 3,4,5,6 nolu CH<sub>2</sub> protonlarına aittir. İntegral değerleri de 1:1:1:1:4 olup sırasıyla 2,2,2,2,8 protona tekabül etmektedir. Aromatik bölgede 9,10,16,18 nolu C lara ait protonlar eşdeğer olup, bu potonlar 7.75-7.9 ppm de, komşu protonlardan dolayı çoklu yarılmışlardır. 7.35-7.55 ppm deki pik çokluğu ise 11,12,13,14,15,17 nolu C lara ait protonların pikleridir ve integral değerleri 1.79 ve 2.76 olup 4 ve 6 protona tekabül etmektedir.( Spektrum 6.5.).

CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **proton decoupled fosfor coupled** <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 67-71 ppm arasında alifatik C lara ait pikler, 128-135 ppm arasında aromatik C lara ait pikler görülmektedir. 69.5 ppm çıkan üçlü pik 1 ve 8 nolu C lara, 67.3 ppm deki üçlü pik 2 ve 7 nolu C lara (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub> > <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>), 70.6 ve 70.9 ppm deki pikler 3,4,5,6 nolu C lara aittir. Fenil grupları birbirine eşit değildir (uzaysal olarak fenil grubunun biri Cl atomlarını diğeri tetraetilenglikol halkasını görmektedir) , dolayısıyla fenil gruplarına ait C atomları farklı ppm lerde gözlenmektedir. İpso karbonlarının biri 133.8 ppm de diğeri 135 ppm de görülmektedir ve <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> den dolayı ikiye yarılmışlardır. 131.7 ppm de *p*-C larına (13,15) ait dörtlü pik (*p*-

karbonları eşdeğer değil ve herbiri  $^4J_{CP}$  den ikiye yarılmıştır), 130.5-131 ppm de *o*-C larına (9,10,16,18) ait dörtlü pik (*o*-karbonları eşdeğer değil ve herbiri  $^2J_{CP}$  den ikiye yarılmıştır) ve 128.5 ppm de *m*-C larına (11,12,14,17) ait dörtlü pik görülmektedir (*m*-karbonları eşdeğer değil ve herbiri  $^3J_{CP}$  den ikiye yarılmıştır) (Spektrum 6.6.).

Differential Scanning Calorimeter (DSC) spektrumundan bileşiğin erime noktası ve saflık derecesi tayin edilmiştir. (Spektrum 6.7.).

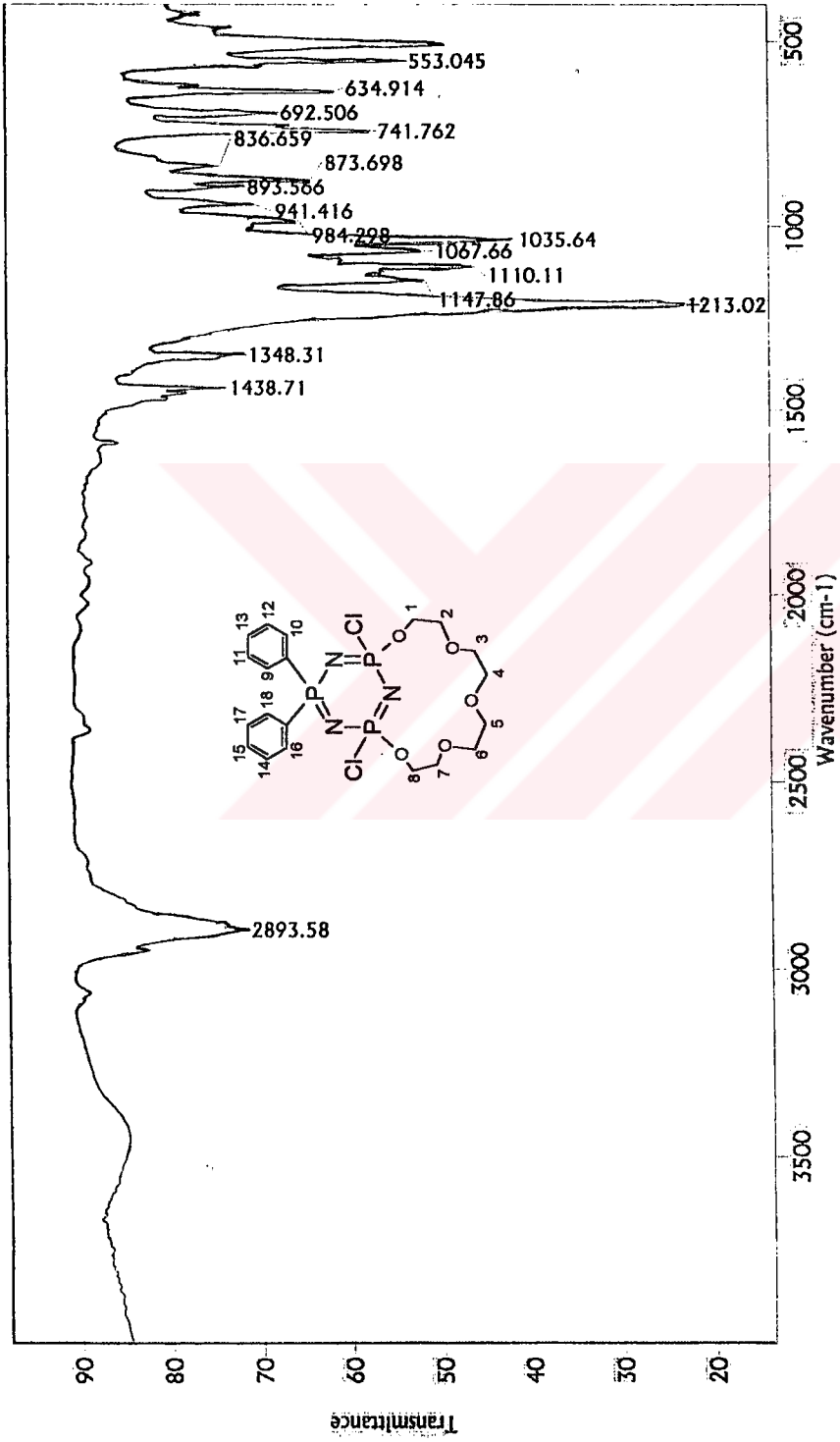
Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle de aydınlatıldı.



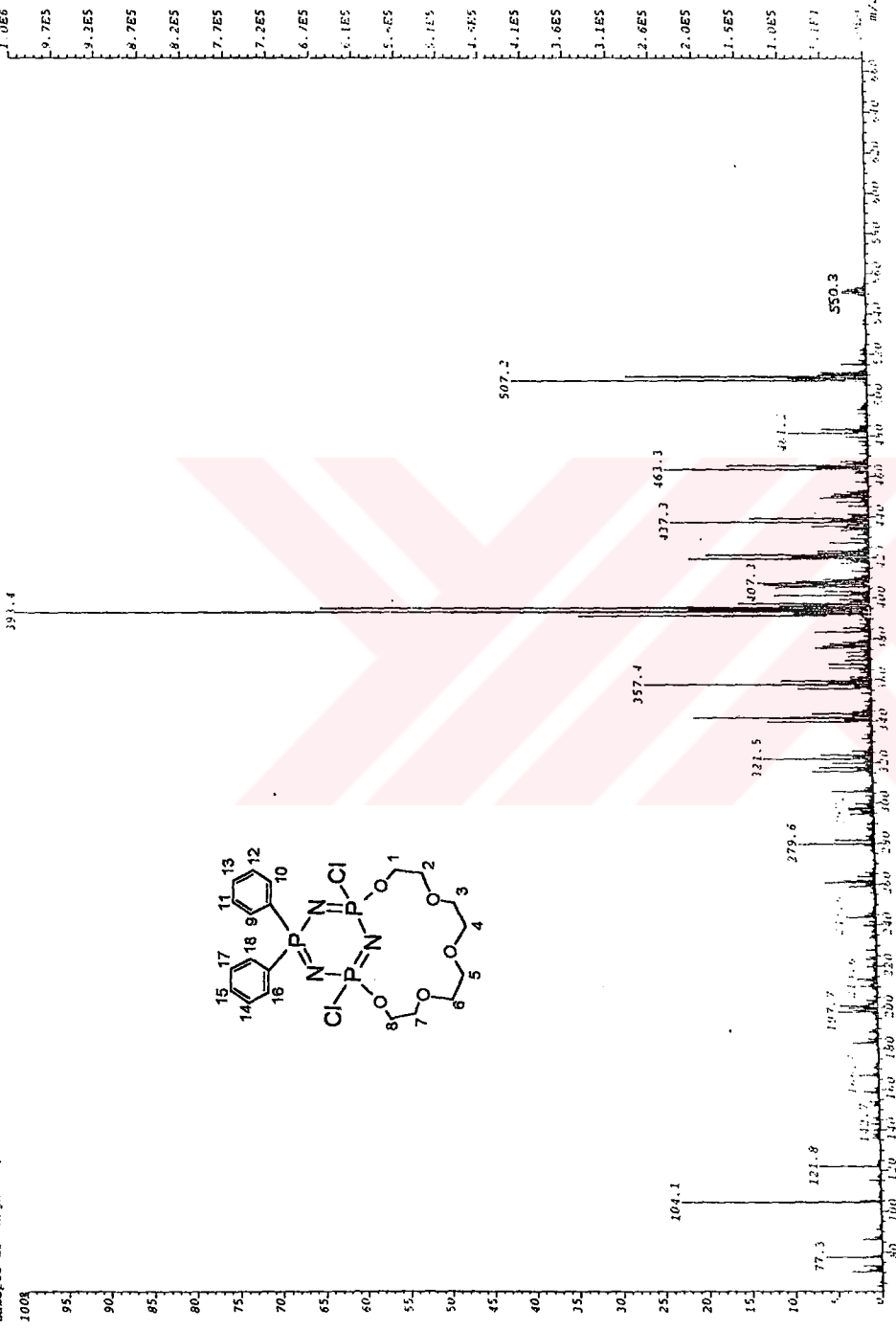
Şekil 6.3. ( 4 ) Bileşiğinin X-ışını yapısı

Tablo 6.1. ( 4 ) Bileşimine ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

O2-C14	1.415(3)	N1-P1-C1	107.41(10)
O2-C15	1.416(3)	C7-P1-C1	106.80(9)
C13-O1	1.453(3)	O5-P2-N2	112.23(9)
C13-C14	1.497(3)	O5-P2-N3	107.89(9)
P1-N2	1.6066(16)	N2-P2-N3	119.89(9)
P1-N1	1.6112(18)	O5-P2-C12	101.35(7)
P1-C7	1.797(2)	N2-P2-C12	107.80(7)
P1-C1	1.800(2)	N3-P2-C12	105.90(7)
P2-O5	1.5554(15)	O1-P3-N1	113.51(9)
P2-N2	1.5652(16)	O1-P3-N3	105.84(9)
P2-N3	1.5710(18)	N1-P3-N3	119.47(9)
P2-C12	2.0389(11)	O1-P3-C11	101.00(7)
P3-O1	1.5632(16)	N1-P3-C11	107.59(7)
P3-N1	1.5687(17)	N3-P3-C11	107.75(8)
P3-N3	1.5797(17)	P2-N2-P1	122.06(11)
P3-C11	2.0195(8)	C13-O1-P3	122.68(14)
C7-C8	1.392(3)	P2-N3-P3	119.77(10)
C7-C12	1.401(3)	C8-C7-C12	118.9(2)
O5-C20	1.458(3)	C8-C7-P1	119.87(16)
C1-C2	1.394(3)	C12-C7-P1	121.13(17)
C1-C6	1.396(3)	C20-O5-P2	122.99(13)
C6-C5	1.377(3)	P3-N1-P1	122.12(10)
C8-C9	1.382(3)	C2-C1-C6	119.1(2)
C4-C3	1.378(3)	C2-C1-P1	123.71(16)
C4-C5	1.382(3)	C6-C1-P1	117.19(16)
C9-C10	1.380(3)	C5-C6-C1	119.9(2)
C12-C11	1.378(3)	C9-C8-C7	120.6(2)
C3-C2	1.390(3)	C3-C4-C5	119.9(2)
C11-C10	1.386(3)	C10-C9-C8	119.9(2)
O4-C18	1.416(3)	C11-C12-C7	120.1(2)
O4-C19	1.418(3)	C4-C3-C2	120.0(2)
O3-C16	1.417(3)	C12-C11-C10	120.2(2)
O3-C17	1.418(3)	C3-C2-C1	120.3(2)
C17-C18	1.493(3)	C6-C5-C4	120.9(2)
C20-C19	1.491(3)	C9-C10-C11	120.2(2)
C16-C15	1.491(3)	C18-O4-C19	111.88(17)
		C16-O3-C17	113.22(17)
C14-O2-C15	113.43(17)	O3-C17-C18	110.20(19)
O1-C13-C14	106.80(18)	O5-C20-C19	108.09(19)
O2-C14-C13	108.41(19)	O3-C16-C15	108.95(19)
N2-P1-N1	115.34(9)	O4-C18-C17	109.44(18)
N2-P1-C7	108.05(10)	O4-C19-C20	108.17(18)
N1-P1-C7	111.32(9)	O4-C19-C20	108.17(18)
N2-P1-C1	107.52(9)	O2-C15-C16	107.88(18)

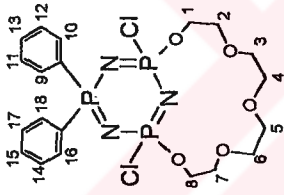


Spektrum 6.2. 4 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu



Spektrum 6.3.4 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu

4517.40  
4491.39  
4489.27  
4463.28



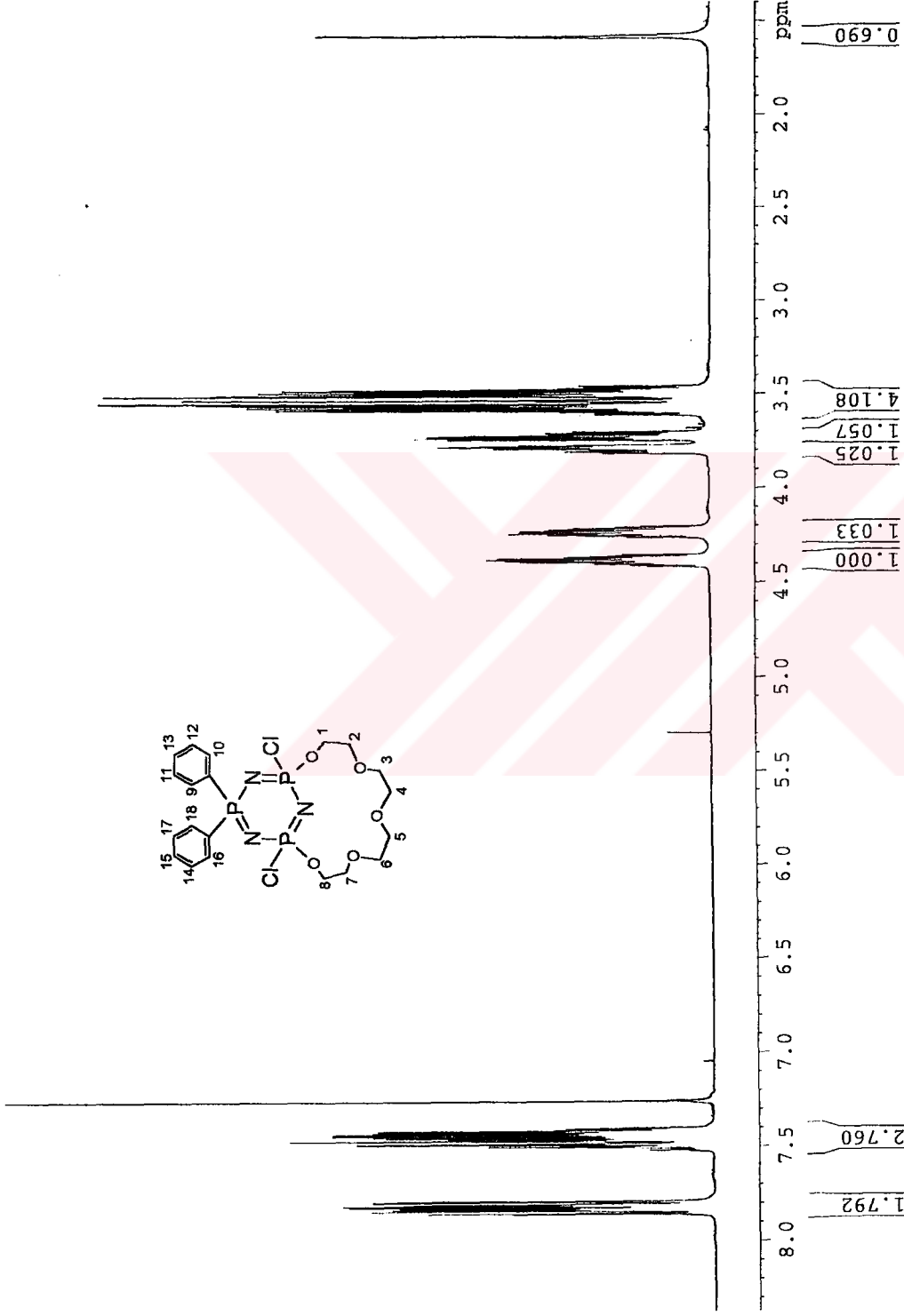
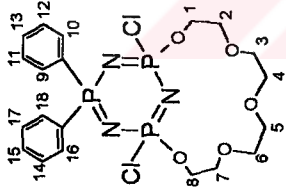
4180.33  
4179.38  
4153.42  
4152.15

22.8 22.6 22.4 22.2 22.0 21.8 21.6 21.4 21.2 21.0 20.8 20.6 20.4 20.2 ppm

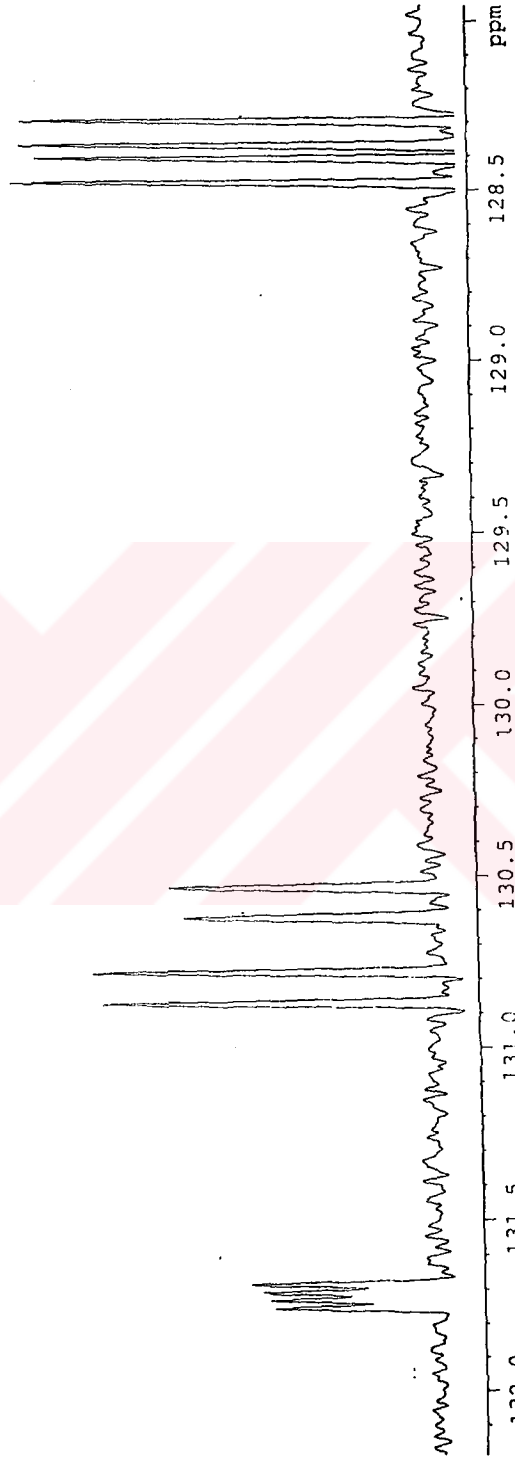
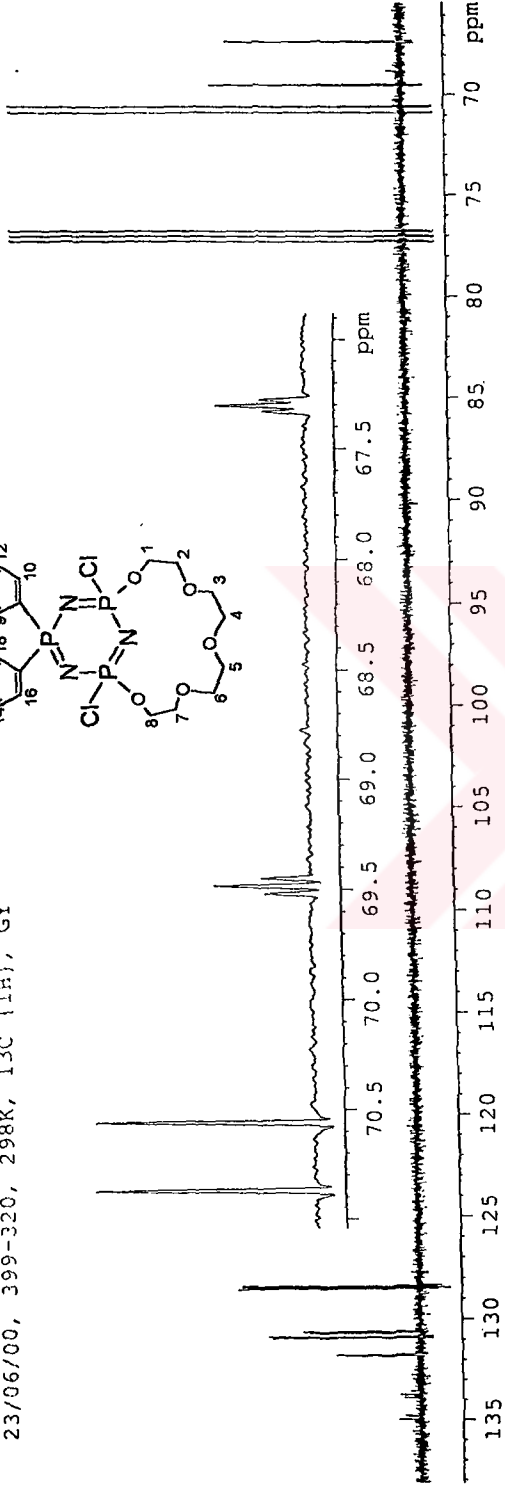
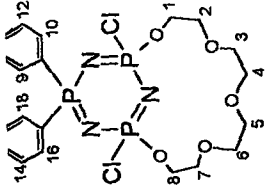
Spektrum 6.4. 4 Nolu Bileşğin Proton Decoupled <sup>31</sup>P NMR Spektrumu





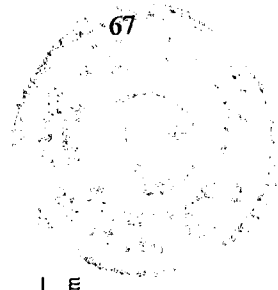


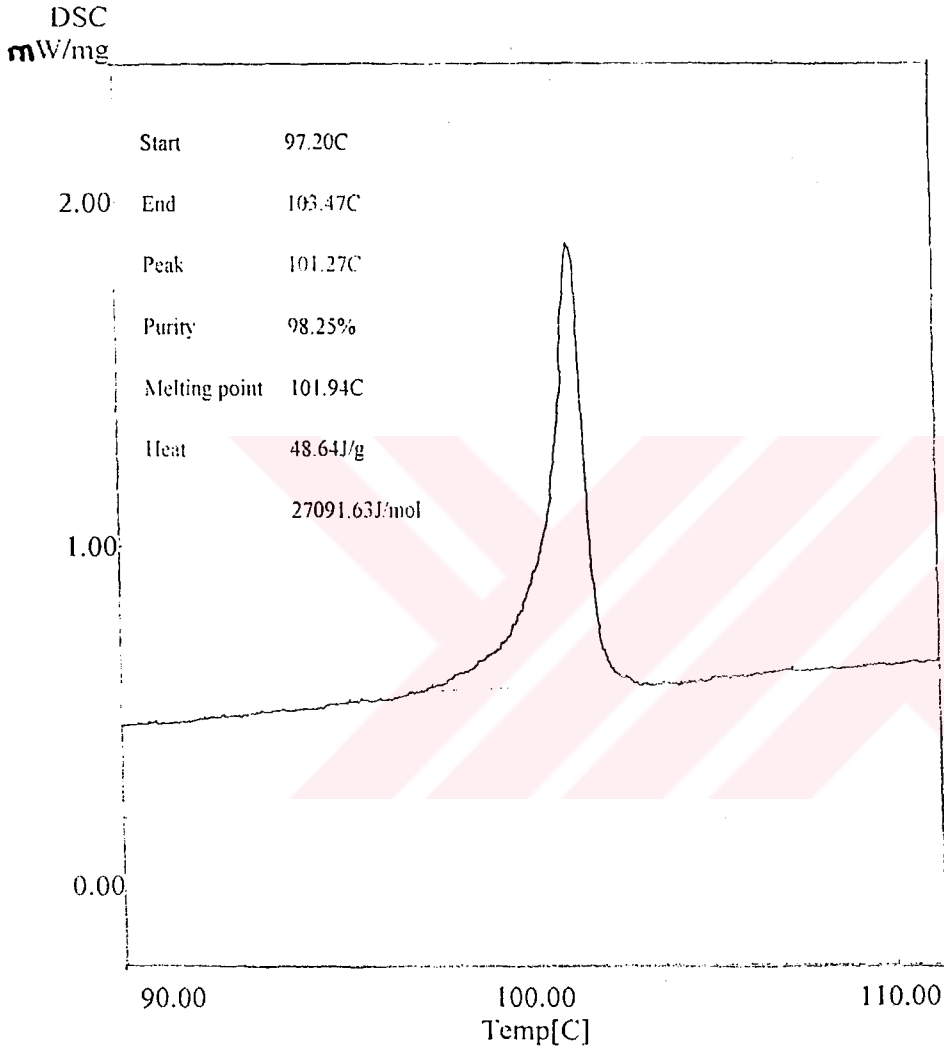
Spektrum 6.5. 4 Nolu Bileşğin Fosfor Coupled <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Spektrum 6.6. 4 Nolu Bileşiğin Proton Decoupled Fosfor Coupled  $^{13}\text{C}$  NMR

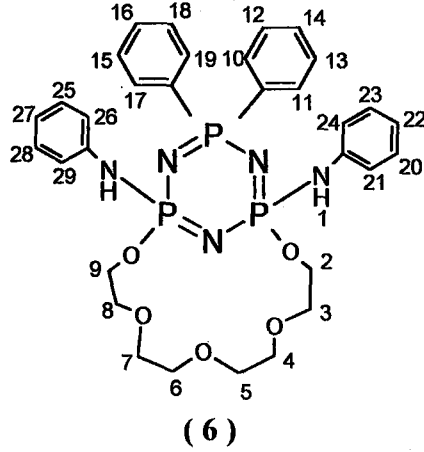
Spektrumu





Spektrum 6.7. 4 Nolu Bileşğin DSC Spektrumu

### 6.3. 6,6-Difenil-2,4-dianilin-2,4-[oksitetra(etilenoksi)] siklotrifosfazatrien Bileşğinin Yapı Tayini



Şekil 6.4. 6,6-Difenil-2,4-dianilin-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien bileşğii.

6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien(4), ile anilinin reaksiyonundan 6,6-Difenil-2,4-dianilin-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien bileşğii, (6) izole edilmiştir. Bu bileşğie ait değeriendirmeler Şu Şekildedir:

#### Element Analizi

Hesaplanan (*Bulunan*)

% C	57.74	(57.64)
% H	5.75	(6.14)
% N	10.52	(10.34)

**FT-IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (KBr) : 3222(N-H gerilmesi); 3050 (aromatik C-H gerilmeleri); 2881(alifatik C-H gerilmeleri); 1604, 1500 (aromatik C=C gerilmeleri); 1438(P-Ar gerilmesi); 1198, 1175( P=N gerilmeleri); 1122, 1063, 1035 (aromatik C-H düzlem içi eğilmeleri ve C-O-C asimetrik gerilmeleri); 958( P-O gerilmesi, alkil grubuna bağı oksijen); 748, 723, 695(aromatik C-H düzlem dışı eğilmeleri) (Spektrum 6.8.).



**MS (Electron Impact) (EI) m/z (%)**: 666(4)[M]<sup>+</sup>, 622(3)[M-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 578(8)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 574(5)[M-(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>, (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 486(5)[M-(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 504(12)[M-(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 442(5)[M-(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 397.(7)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 366(18), 122(23), 93(100)[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH], 77(66)[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], (Spektrum 6.9.).

[N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] bileşiminin dış referans olarak kullanıldığı CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **proton decoupled** <sup>31</sup>P NMR spektrumunda , 11-12 ppm de [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O] gruplarının P atomlarına ait ikili pik ve 20-21 ppm de (PPh<sub>2</sub>) grubunun P atomuna ait üçlü pik görülmektedir. [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O] gruplarının P atomları (PPh<sub>2</sub>) grubunun P atomundan ikiye, (PPh<sub>2</sub>) grubunun P atomu da [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O] gruplarının P atomlarından üçe yarılmıştır. ( Spektrum 6.10.).

[N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] bileşiminin dış referans olarak kullanıldığı CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **proton coupled** <sup>31</sup>P NMR spektrumunda ise fenilin bağlı olduğu fosfor atomu aromatik halkanın protonlarından yediye yarılmıştır. Yine diğer fosfor atomlarına ait ikili pikde de fosfor proton etkileşimleri nedeniyle genişleme olmuştur (6.11.).

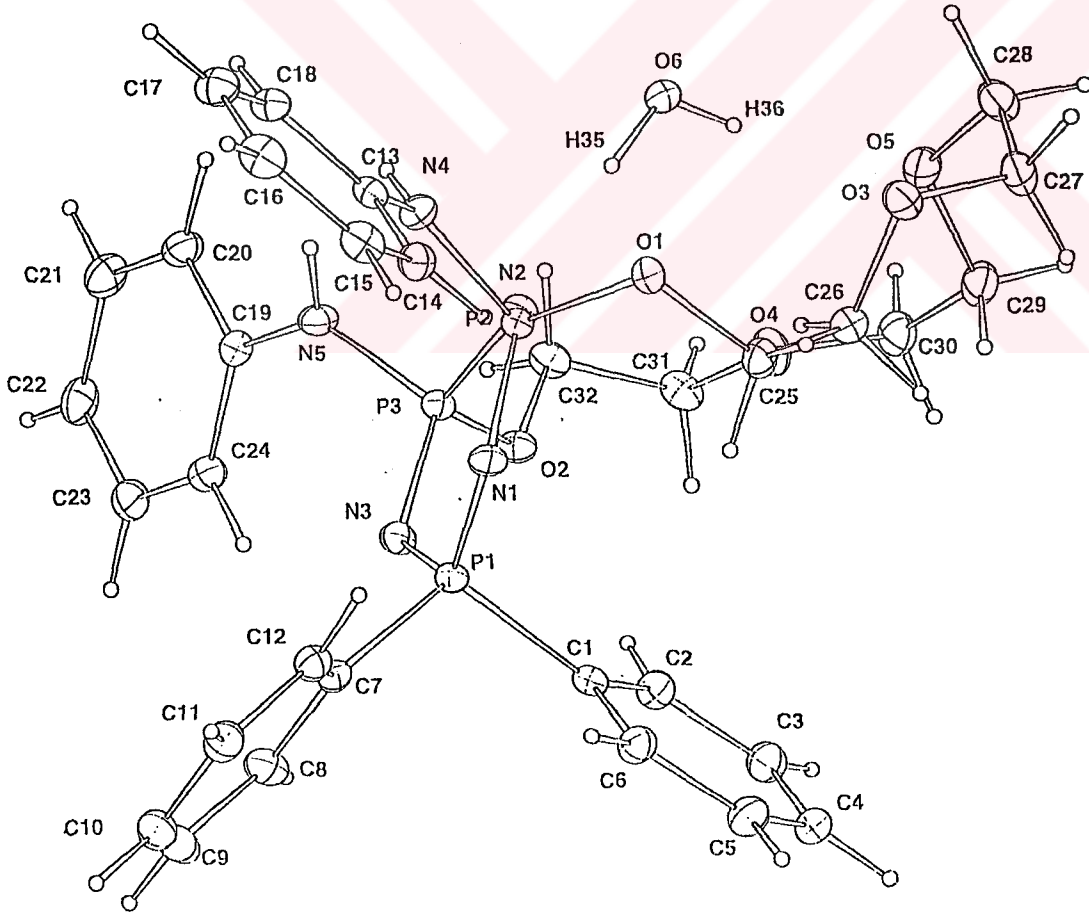
CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **fosfor coupled** <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 3.4-4.2 ppm arasında alifatik protonlar, 6.8-8 ppm arasında aromatik protonlar görülmektedir. Her iki bölge de oldukça karmaşıktır. 4.1 ppm de 2 ve 9 nolu C lara ait protonlar, 3.7 ppm de 3 ve 8 nolu C lara ait protonlar görülmektedir. Alifatik bölgeye ait diğer protonlar ise 3.5-3.65 ppm arasında çoklu yarılmalar şeklinde birlikte görülmektedir. Aromatik bölgede 7.9 ppm de fenil gruplarının 10,11,17,19 nolu C larına ait protonlar, 7.7 ppm de analin gruplarının 21,24,26,29 nolu C larına ait protonlar görülmektedir. Aromatik halkaya ait diğer protonlar 6.8-7.5 ppm arasında görülmektedir. 5 ppm de olan pik ise NH protonuna aittir (Spektrum 6.12.).

CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **proton decoupled fosfor coupled** <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 64-72 ppm arasında alifatik C lara ait pikler, 117-141 ppm arasında aromatik C lara ait pikler görülmektedir. 69.9 ppm deki pik 2 ve 9 nolu C lara, 64.5 ppm deki

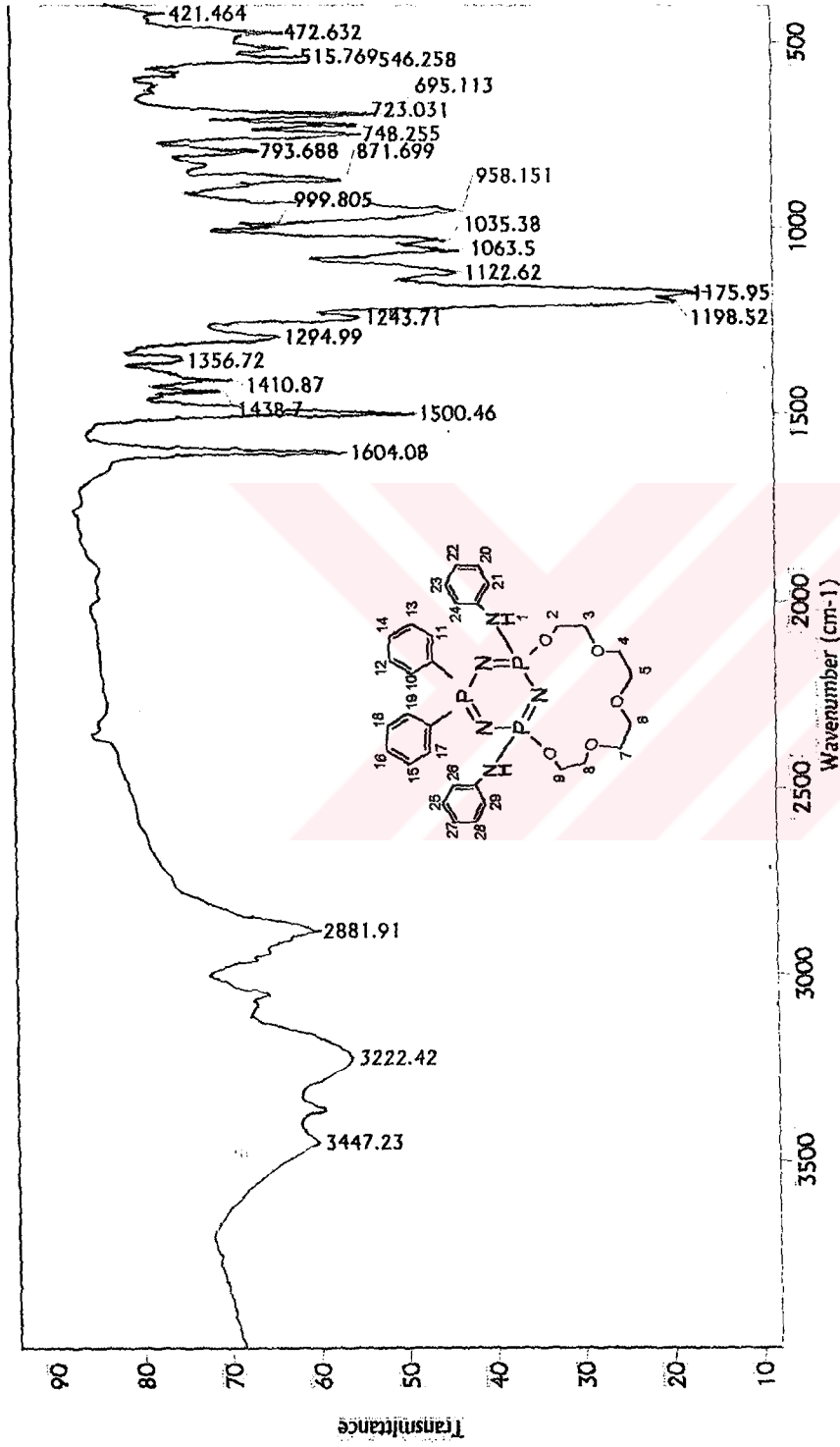
pik 3 ve 8 nolu C lara, 70.5-70.8 ppm deki iki pik diğer alifatik C lara aittir. 141.1 ppm deki pik anilin grubunun ipso karbonlarına, 134 ppm deki pik fenil grubunun ipso karbonlarına aittir. 130.9 ppm de *p*-C larına (14,16) ait dörtlü pik, 130.5-130.7 ppm de *o*-C larına (10,11,17,19) ait dörtlü pik ve 128.1 ppm de *m*-C larına (12,13,15,18) ait dörtlü pik, 129, 121, 117.8 ppm de anilin grubunun *o*-, *m*-, *p*-, karbonlarına ait pikler görülmektedir. (Spektrum 6.13.) .

Differential Scanning Calorimeter (DSC) spektrumundan bileşiğin erime noktası ve saflık derecesi tayin edilmiştir. (Spektrum 6.14.).

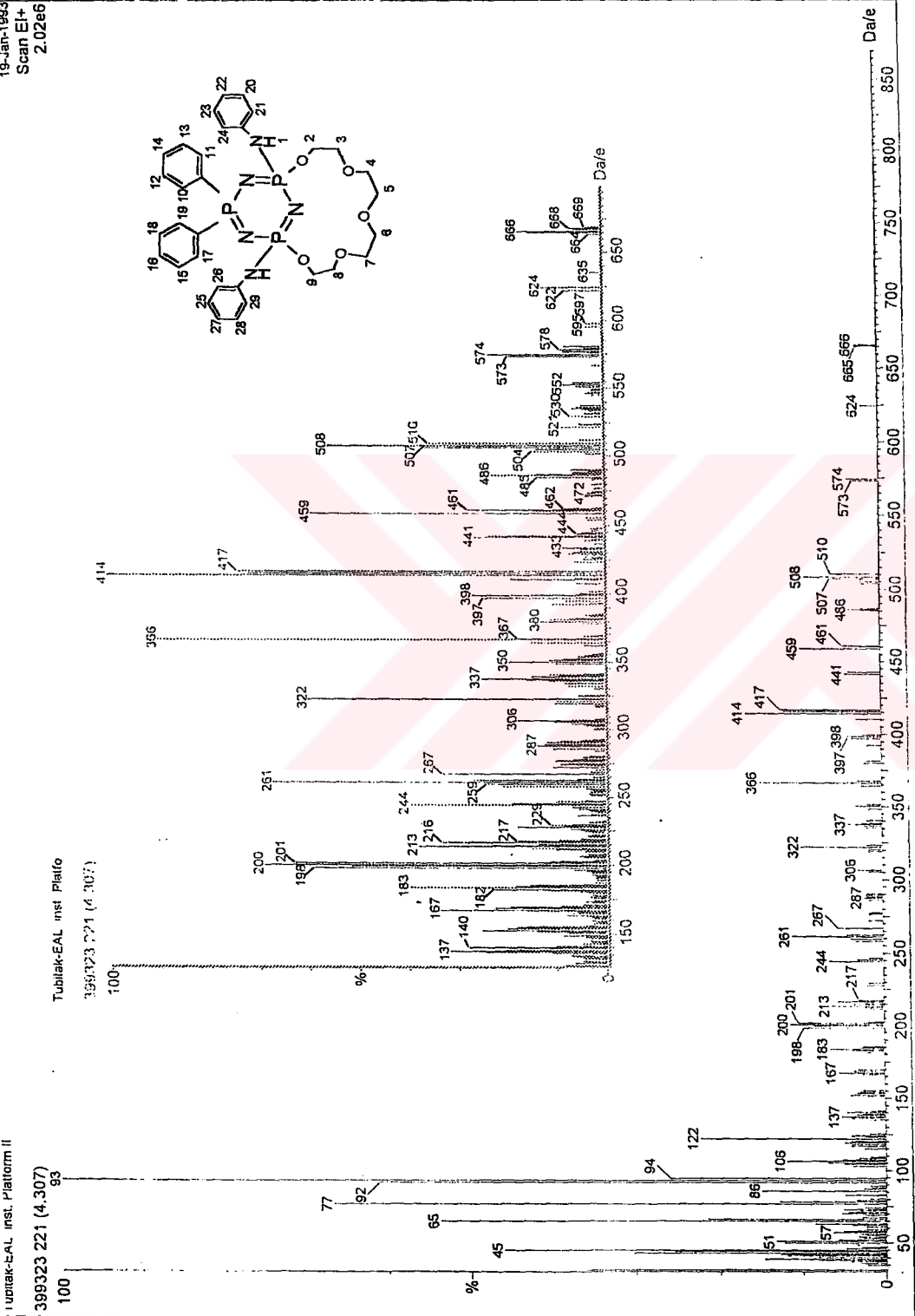
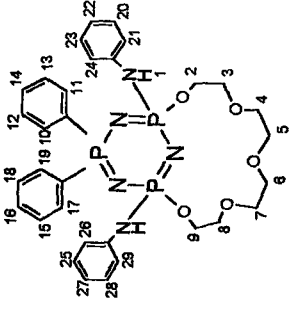
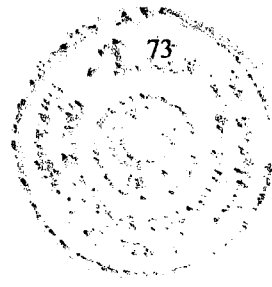
Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle de aydınlatıldı.



Şekil 6.5. ( 6 ) Bileşiğinin X-ışını yapısı



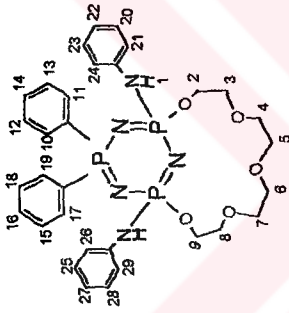
Spektrum 6.8. 6 Nolu Bileşenin FT-IR Spektrumu



Spektrum 6.9. 6 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu



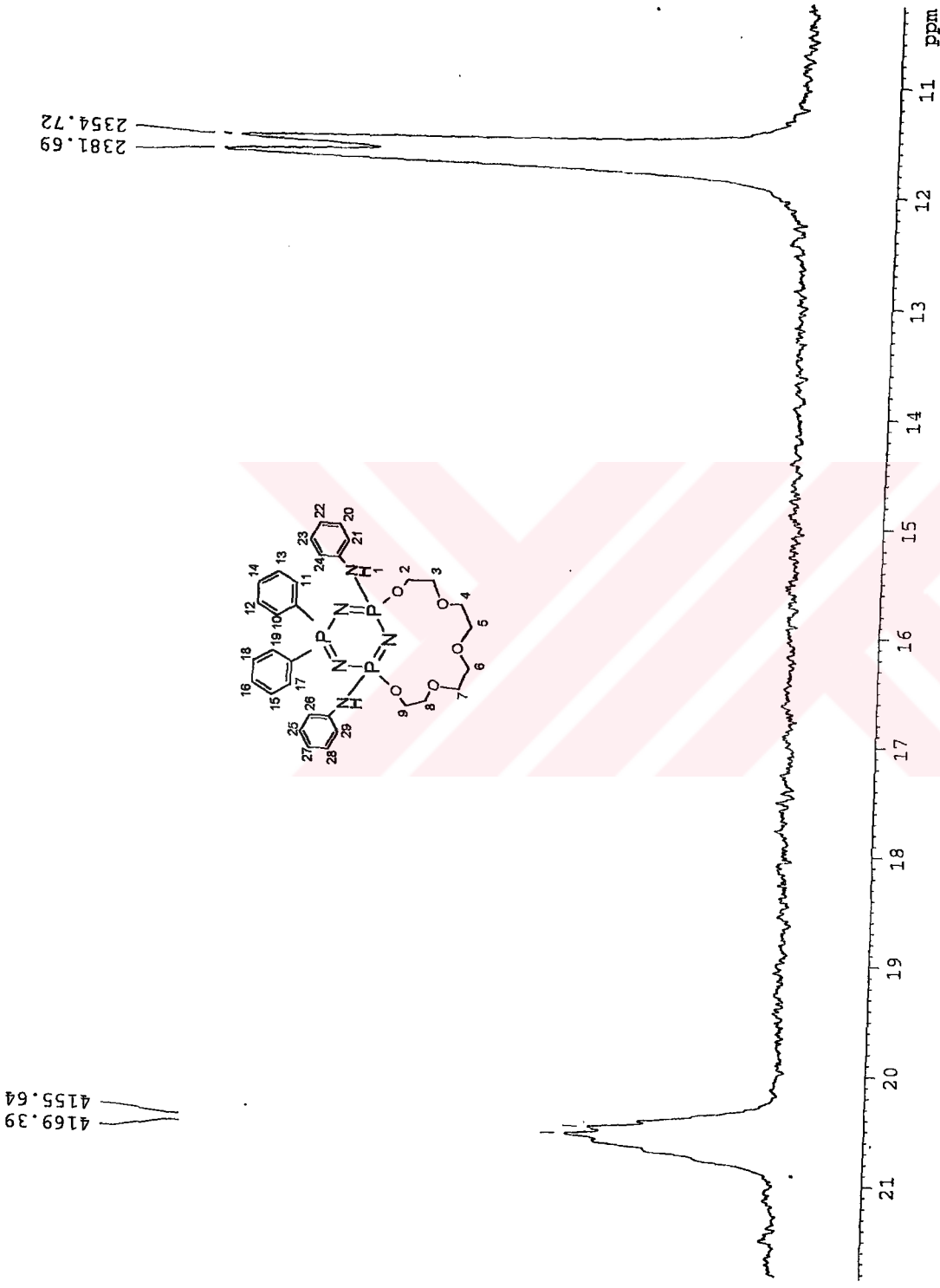
4196.12  
4168.10  
4140.24



2386.22  
2358.15



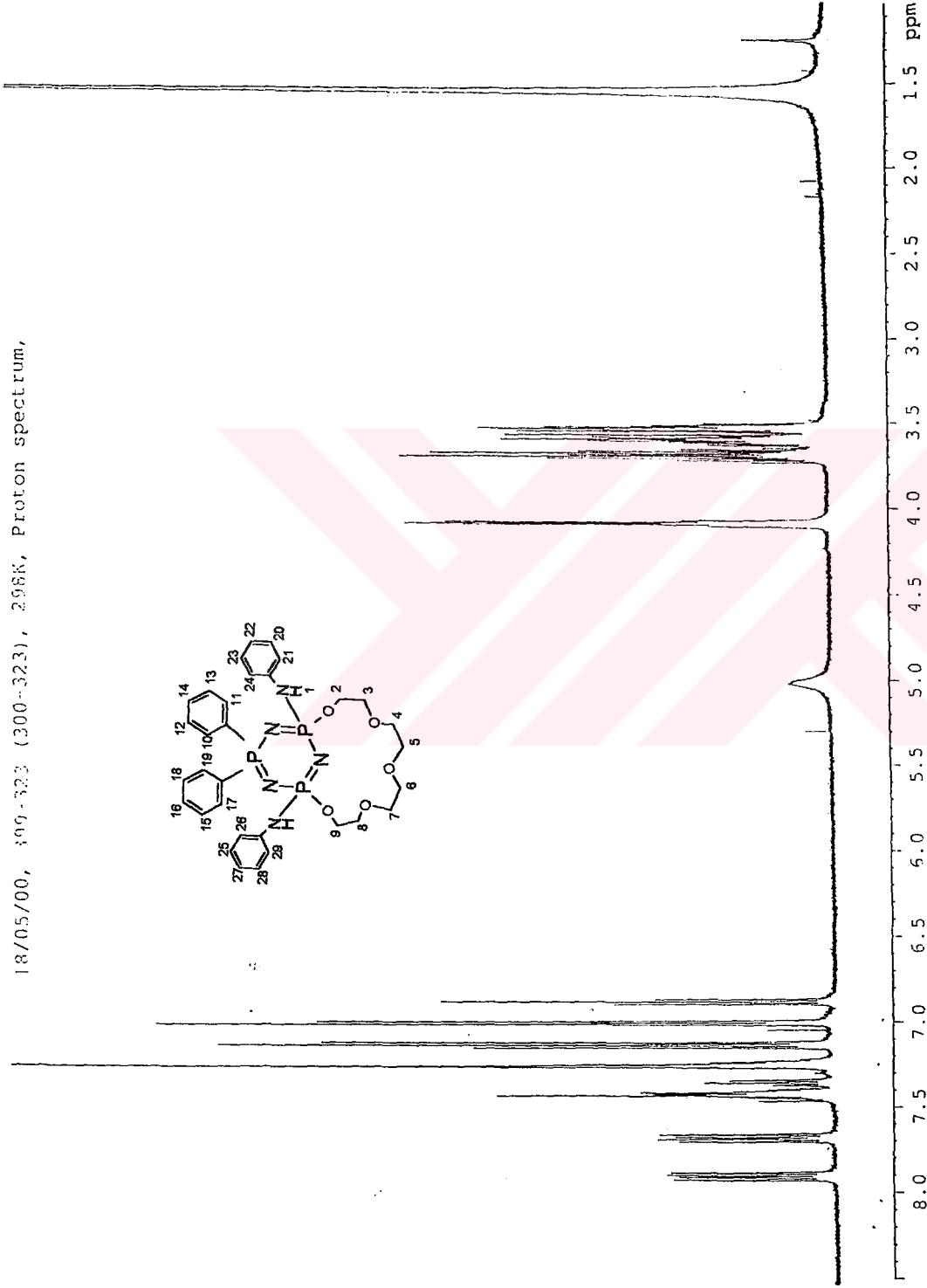
Spektrum 6.10. 6 Nolu Bileşğin Proton Decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



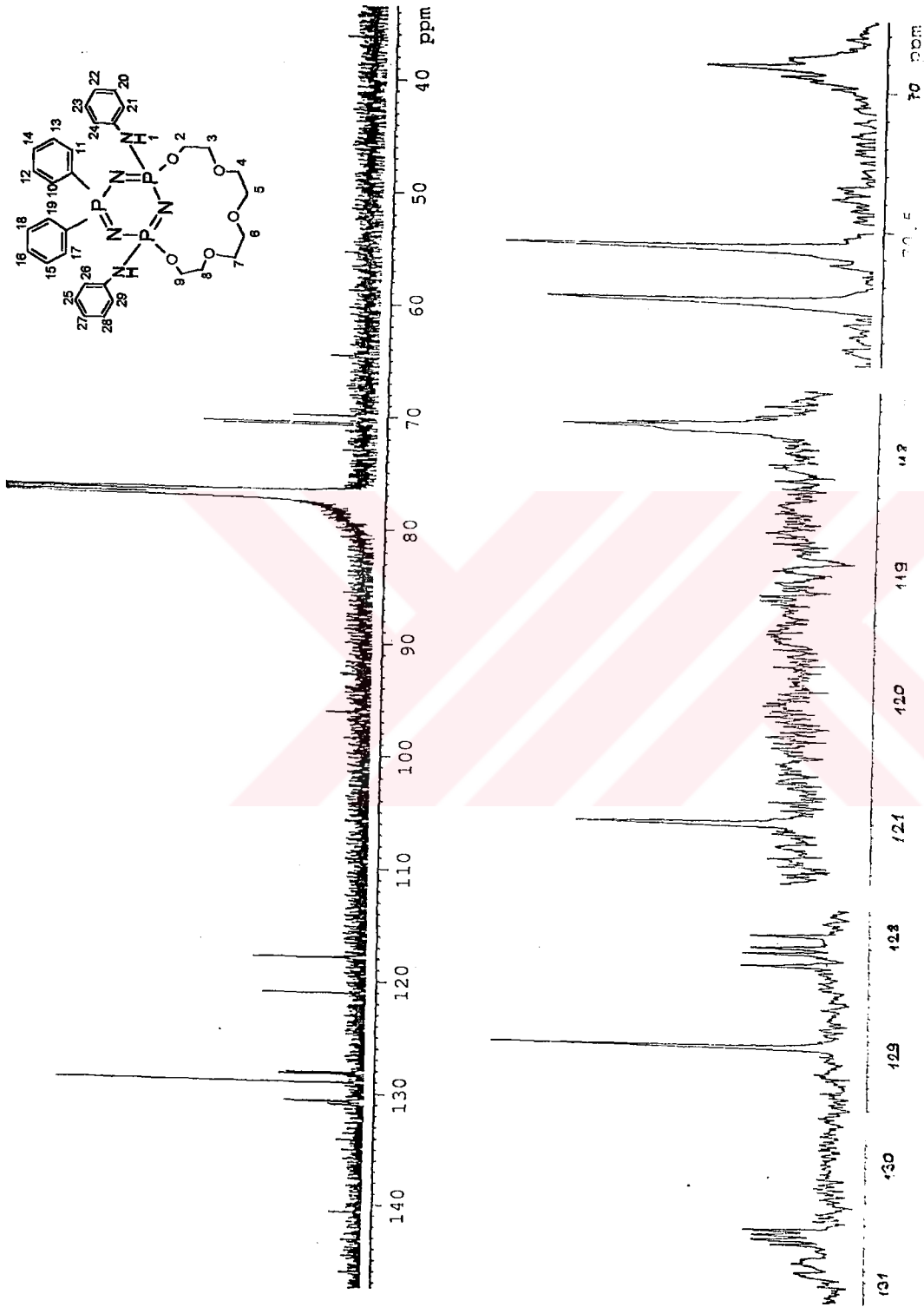
Spektrum 6.11.6 Nolu Bileşğin Proton Coupled <sup>31</sup>P NMR Spektrumu

18/05/00, 199-323 (300-323), 298K, Proton spectrum,

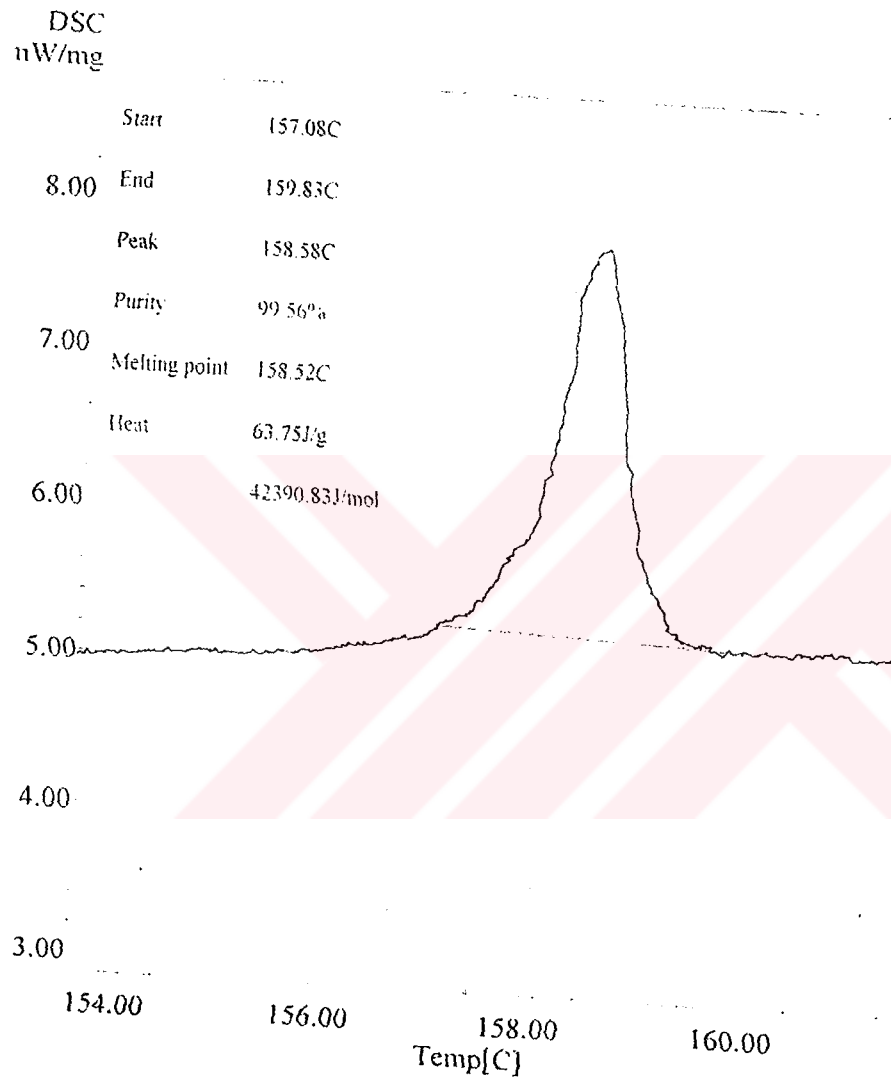
76



Spektrum 6.12. 6 Nolu Bileşğin Fosfor Coupied <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

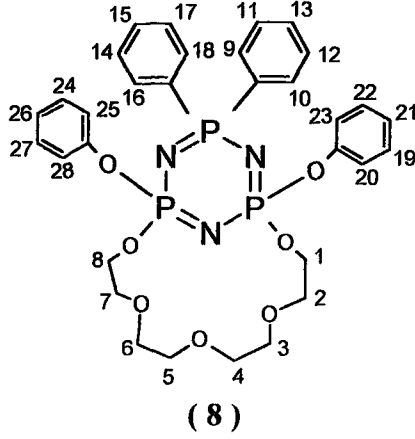


Spektrum 6.13. 6 Nolu Bileşğin Proton Decoupled Fosfor Coupled <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



Spektrum 6.14. 6 Nolu Bileşğin DSC Spektrumu

## 6.4. 6,6-Difenil-2,4-difenol-2,4-[oksitetra(etilenoksi)] siklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



Şekil 6.6. 6,6-Difenil-2,4-difenol-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien bileşiği.

6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfaza-trien(4), ile fenolün reaksiyonundan 6,6-Difenil-2,4-difenol-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien bileşiği, (8) izole edilmiştir. Bu bileşiğe ait değerlendirmeler şu şekildedir:

### Element Analizi

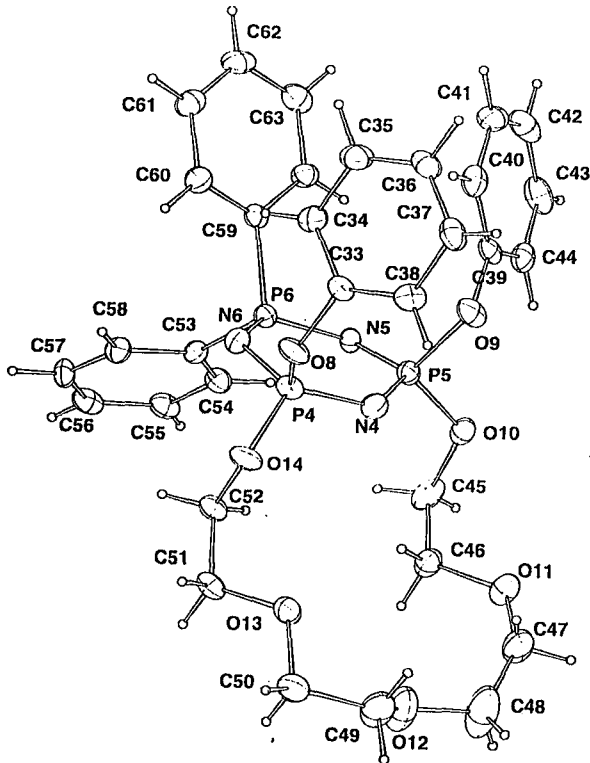
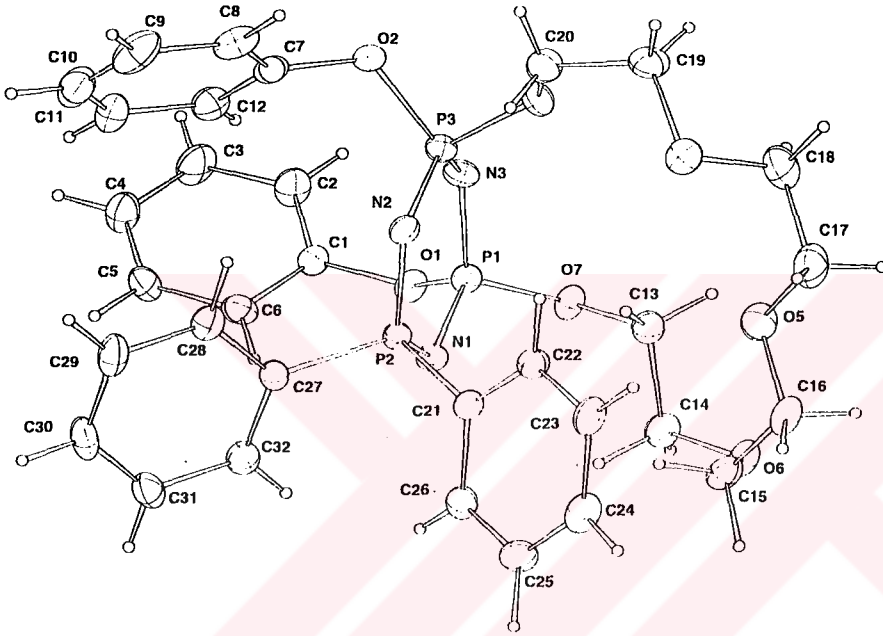
Hesaplanan (*Bulunan*)

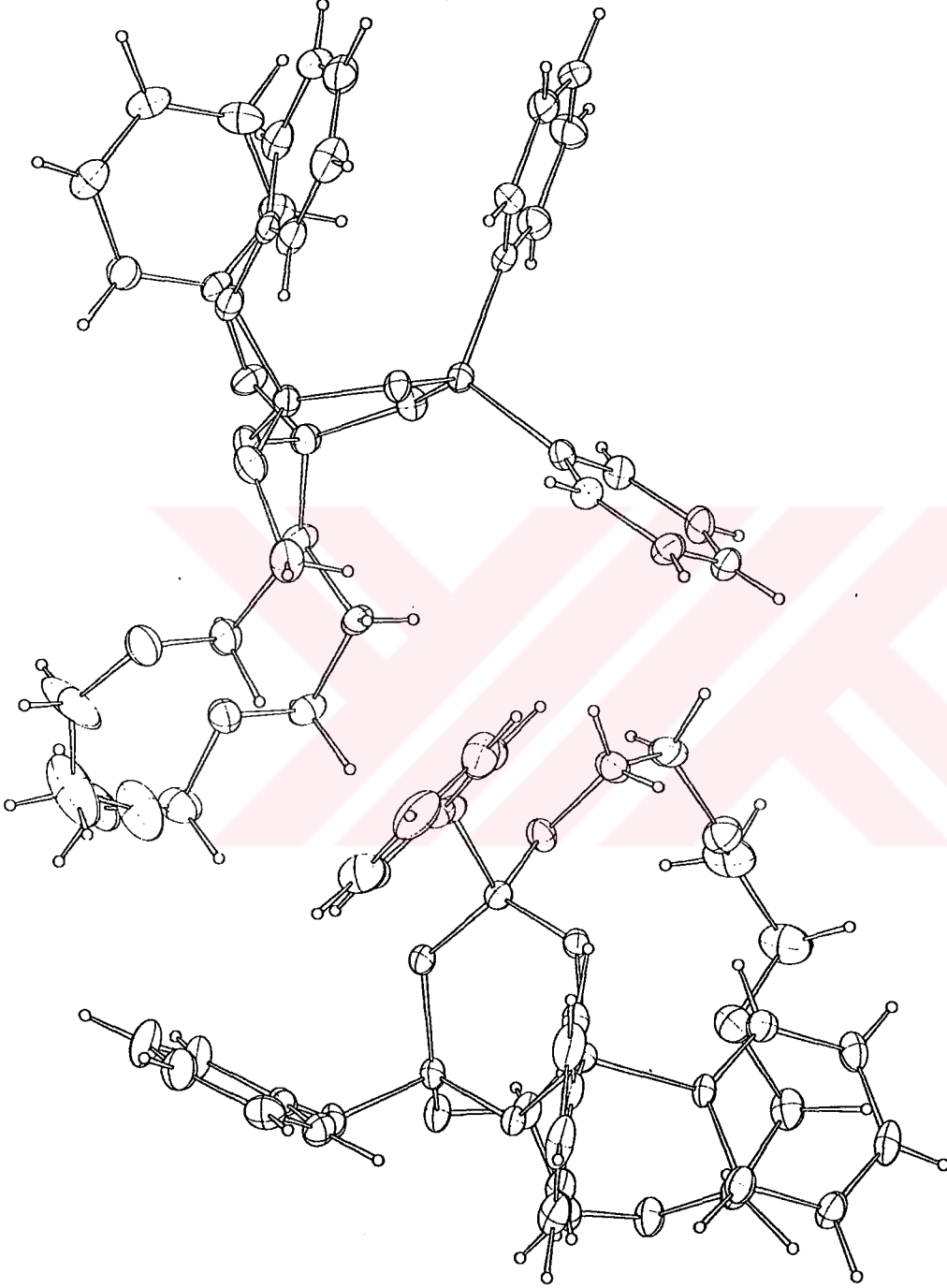
% C	57.57	(57.97)
% H	5.44	(5.83)
% N	6.29	(6.34)

**FT-IR**  $\nu_{\max/\text{cm}^{-1}}$  (KBr) : 3064 (aromatik C-H gerilmeleri); 2947, 2896 (alifatik C-H gerilmeleri); 2102-1600 (aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları); 1590, 1467, 1451 (aromatik C=C gerilmeleri); 1438(P-Ar gerilmesi); 1213 ( P=N gerilmeleri ); 1148, 1110, 1067, 1035 (aromatik C-H düzlem içi eğilmesi ve C-O-C asimetrik gerilmeleri); 942, 893, 873( P-O gerilmesi, aril grubuna bağlı oksijen); 741, 727, 692 (aromatik C-H düzlem dışı eğilmeleri) ( Spektrum 6.15.).

MS (*Electron Impact*) (*EI*)  $m/z$  (%): 669[M]<sup>+</sup>, 625(4)[M-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 581(3)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 507(8)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 488(8)[M-(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 444(5)[M-(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 414(18)[M-(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 366(12), 201(15), 94(43)[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 77(100)[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, (Spektrum 6.16. ).

Bu bileşğin yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle de aydınlatıldı.





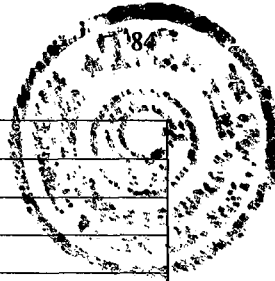
**Şekil 6.7.** (8) Bileşiğinin X-ışını yapıları.



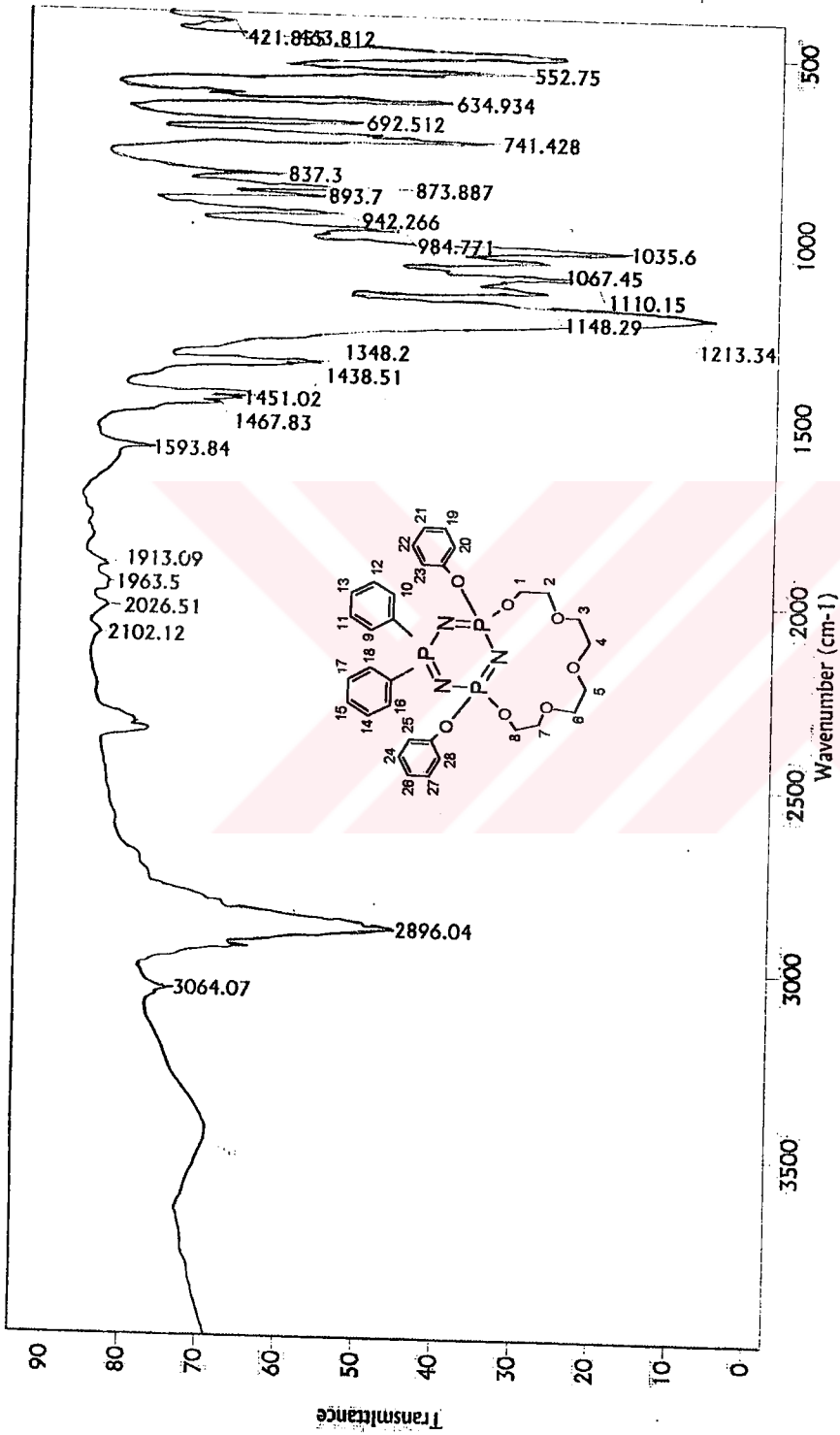
Tablo 6.2. ( 8 ) Bileşimine ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

P2-N1	1.607(3)	C53-C54	1.370(6)
P2-N2	1.604(3)	C53-C58	1.391(6)
P2-C27	1.794(4)	C64-C59	1.376(6)
P2-C21	1.805(4)	C64-C63	1.389(7)
P6-N5	1.598(3)	O11-C47	1.388(8)
P6-N6	1.607(3)	O11-C46	1.412(6)
P6-C59	1.801(4)	C26-C25	1.376(7)
P6-C53	1.811(4)	C26-C21	1.407(6)
P1-N1	1.577(3)	C2-C3	1.387(7)
P1-N3	1.584(4)	C24-C25	1.374(7)
P1-O7	1.581(3)	C24-C23	1.388(7)
P1-O1	1.590(3)	O13-C51	1.404(6)
P4-N6	1.574(4)	O13-C50	1.412(6)
P4-O14	1.576(3)	C3-C4	1.365(7)
P4-N4	1.584(4)	C30-C31	1.376(7)
P4-O8	1.592(3)	C30-C29	1.377(7)
P5-N4	1.572(3)	C54-C55	1.387(6)
P5-O10	1.571(3)	C38-C37	1.393(7)
P5-N5	1.581(3)	C40-C39	1.385(6)
P5-O9	1.599(3)	C40-C41	1.393(7)
P3-O3	1.579(3)	C5-C4	1.362(7)
P3-N3	1.577(4)	C5-C6	1.385(6)
P3-N2	1.583(3)	C57-C58	1.360(6)
P3-O2	1.605(3)	C57-C56	1.392(7)
O4-C19	1.406(6)	O9-C39	1.402(5)
O4-C18	1.431(6)	C46-C45	1.507(7)
O3-C20	1.432(6)	C13-C14	1.503(6)
C33-C38	1.357(6)	C44-C43	1.362(7)
C33-C34	1.374(7)	C44-C39	1.371(6)
C33-O8	1.402(5)	C20-C19	1.490(7)
O10-C45	1.426(6)	C51-C52	1.490(6)
O6-C14	1.415(5)	C63-C62	1.391(7)
O6-C15	1.443(5)	C56-C55	1.367(7)
C28-C27	1.385(6)	C50-C49	1.509(8)
C28-C29	1.393(6)	C32-C31	1.384(6)
O7-C13	1.458(5)	C61-C62	1.361(7)
O1-C1	1.406(5)	C42-C43	1.356(8)
C1-C2	1.372(6)	C42-C41	1.370(8)
C1-C6	1.384(6)	C36-C35	1.368(8)
O14-C52	1.451(5)	C36-C37	1.365(8)
O5-C16	1.411(6)	C7-C8	1.370(6)
O5-C17	1.423(7)	C34-C35	1.390(7)
C22-C21	1.373(6)	C16-C15	1.479(7)
C22-C23	1.388(6)	C10-C9	1.359(8)

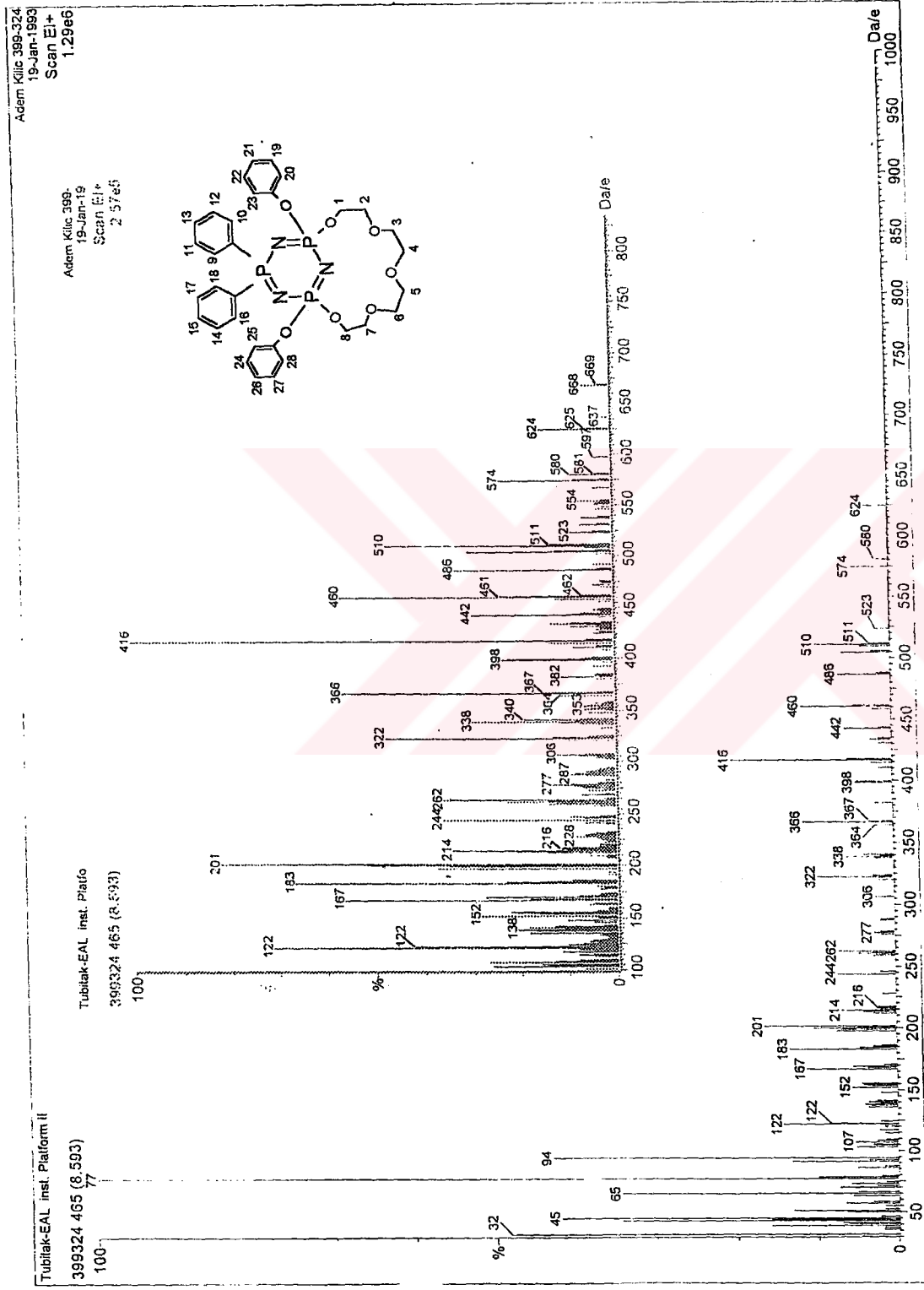
C27-C32	1.397(6)	C10-C11	1.382(8)
C60-C59	1.391(6)	C8-C9	1.400(8)
C60-C61	1.386(7)	O12-C48	1.427(7)
O2-C7	1.388(5)	O12-C49	1.440(7)
C12-C7	1.375(6)	C17-C18	1.462(8)
C12-C11	1.390(7)	C48-C47	1.319(9)
N1-P2-N2	117.28(17)	N1-P1-O7	110.20(17)
N1-P2-C27	108.34(19)	N3-P1-O7	112.02(18)
N2-P2-C27	108.72(19)	N1-P1-O1	111.35(17)
N1-P2-C21	108.58(18)	N3-P1-O1	109.25(17)
N2-P2-C21	107.25(19)	O7-P1-O1	94.60(15)
C27-P2-C21	106.13(18)	N6-P4-O14	110.70(19)
N5-P6-N6	117.18(18)	N6-P4-N4	117.06(18)
N5-P6-C59	109.22(19)	O14-P4-N4	111.50(19)
N6-P6-C59	107.96(19)	N6-P4-O8	111.41(18)
N5-P6-C53	108.92(18)	O14-P4-O8	94.18(15)
N6-P6-C53	108.22(18)	N4-P4-O8	109.67(18)
C59-P6-C53	104.61(19)	N4-P5-O10	110.13(18)
N1-P1-N3	117.15(18)	N4-P5-N5	117.79(19)
O10-P5-N5	109.78(17)	C4-C5-C6	121.7(5)
N4-P5-O9	105.69(18)	P1-N1-P2	122.6(2)
O10-P5-O9	100.14(18)	C58-C57-C56	120.5(4)
N5-P5-O9	111.82(18)	C39-O9-P5	122.0(3)
O3-P3-N3	105.71(17)	C5-C6-C1	118.0(4)
O3-P3-N2	112.06(17)	C22-C23-C24	120.4(5)
N3-P3-N2	118.71(18)	O11-C46-C45	108.1(14)
O3-P3-O2	98.70(16)	O7-C13-C14	108.6(4)
N3-P3-O2	110.83(18)	C57-C58-C53	120.4(4)
N2-P3-O2	108.97(17)	C43-C44-C39	119.2(5)
C19-O4-C18	112.7(4)	O3-C20-C19	108.5(4)
C20-O3-P3	120.7(3)	C22-C21-C26	118.8(4)
C38-C33-C34	122.0(4)	C22-C21-P2	120.3(3)
C38-C33-O8	119.0(4)	C26-C21-P2	120.8(3)
C34-C33-O8	118.9(4)	O13-C51-C52	107.3(4)
C45-O10-P5	118.1(3)	C5-C4-C3	119.2(5)
C14-O6-C15	114.5(3)	C64-C63-C62	119.3(4)
C27-C28-C29	120.2(5)	C55-C56-C57	119.3(5)
C13-O7-P1	118.8(3)	O13-C50-C49	107.7(4)
P3-N2-P2	120.9(2)	C31-C32-C27	120.7(5)
C1-O1-P1	122.4(2)	C62-C61-C60	120.1(5)
N3-P3-P1	122.2(2)	C43-C42-C41	120.3(5)
C2-C1-C6	121.2(4)	C56-C55-C54	120.2(4)
C2-C1-O1	117.7(4)	C35-C36-C37	119.1(5)
C6-C1-O1	121.0(4)	C8-C7-C12	121.8(5)
C52-O14-P4	119.1(2)	C8-C7-O2	117.9(5)
C16-O5-C17	110.2(4)	C12-C7-O2	120.3(4)
C33-O8-P4	120.8(2)	C44-C39-C40	121.0(4)



C21-C22-C23	120.5(4)	C44-C39-O9	122.4(4)
P5-N4-P4	122.1(2)	C40-C39-O9	116.6(4)
C28-C27-C32	118.9(4)	O14-C52-C51	107.6(4)
C28-C27-P2	120.1(4)	C33-C34-C35	117.9(5)
C32-C27-P2	121.0(3)	O5-C16-C15	108.8(4)
C59-C60-C61	120.1(4)	C30-C31-C32	119.6(5)
C7-O2-P3	121.9(3)	C36-C37-C38	120.8(5)
C7-C12-C11	119.0(5)	C9-C10-C11	121.2(5)
C54-C53-C58	119.0(4)	O6-C14-C13	111.6(4)
C54-C53-P6	121.8(3)	O6-C15-C16	113.0(4)
C58-C53-P6	119.1(3)	C7-C8-C9	118.8(6)
C59-C64-C63	120.4(4)	C24-C25-C26	120.4(5)
C47-O11-C46	116.9(4)	C61-C62-C63	120.6(4)
P4-N6-P6	122.5(2)	C44-C43-C42	121.2(5)
C25-C26-C21	120.5(5)	C48-O12-C49	113.7(6)
C1-C2-C3	118.7(4)	C42-C41-C40	120.0(5)
C64-C59-C60	119.6(4)	O5-C17-C18	109.8(5)
C64-C59-P6	121.1(3)	O10-C45-C46	113.7(4)
C60-C59-P6	119.3(3)	C10-C9-C8	119.8(5)
P5-N5-P6	120.3(2)	O12-C49-C50	106.2(5)
C25-C24-C23	119.5(5)	O4-C19-C20	108.5(4)
C51-O13-C50	112.9(4)	C47-C48-O12	117.2(7)
C4-C3-C2	121.1(5)	C30-C29-C28	119.9(5)
C31-C30-C29	120.6(4)	C36-C35-C34	121.4(5)
C53-C54-C55	120.6(4)	C48-C47-O11	131.4(8)
C33-C38-C37	118.8(5)	C10-C11-C12	119.5(5)
C39-C40-C41	118.3(4)	O4-C18-C17	109.6(5)

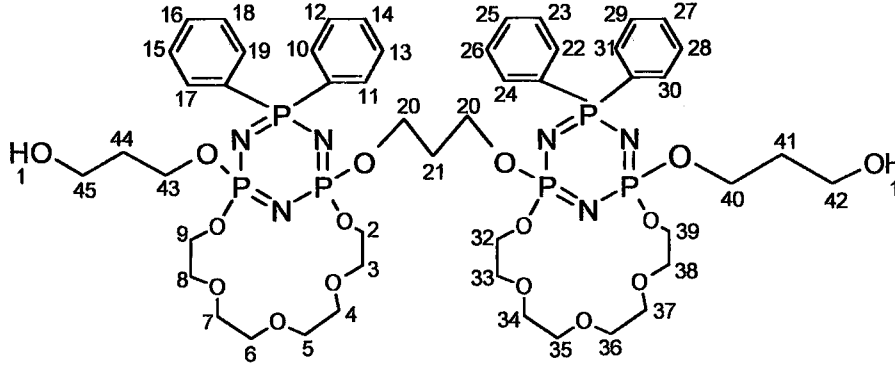


Spektrum 6.15. 8 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu



Spektrum 6.16. 8 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu

## 6.5. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)] siklotrifosfazatrien ile 1,3-Propandiölün Reaksiyonu



( 10 )

Şekil 6.8. 6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien bileşiği ile 1,3-propandiölün reaksiyonu sonucu oluşan 10 nolu bileşik.

6,6-Difenil-2,4-dikloro-2,4-[oksitetra(etilenoksi)]siklotrifosfaza-trien(4), ile 1,3-propandiölün reaksiyonundan (10) nolu bileşik izole edilmiştir. Bu bileşiğe ait değerlendirmeler şu şekildedir:

### Element Analizi

Hesaplanan (*Bulunan*)

% C	49.58	(51.02)
% H	6.11	(7.25)
% N	7.08	(6.53)

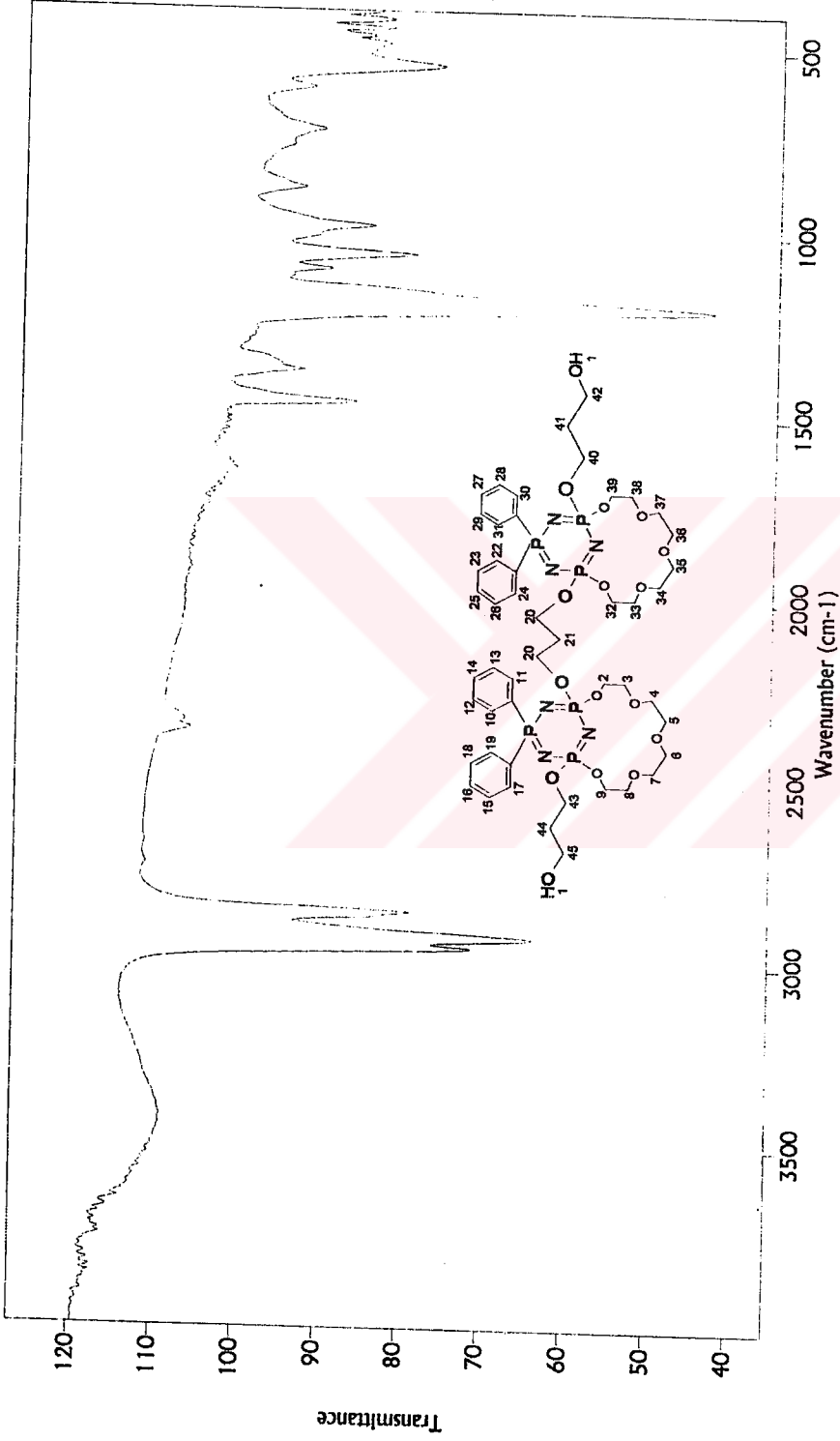
**FT-IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (KBr) : 3600-3200(O-H gerilmesi); 2957, 2930, 2861 (alifatik C-H gerilmeleri); 2100-1600 (aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları); 1464 (aromatik C=C gerilmeleri); 1380 (Alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri); 1205 ( P=N gerilmeleri); 1100, 1060, (aromatik C-H düzlem içi eğilmeleri ve C-O-C asimetrik gerilmeleri ); 983, 881,( P-O gerilmesi,); 723 (aromatik C-H düzlem dışı eğilmeleri) ( Spektrum 6.17.).

**MS (Fast Atom Bombardment) (FAB)** m/z (%): 1187(17)[M]<sup>+</sup>, 632(100)[M-((OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OH], 550(9) [M-((OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH-

(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 380(5)[M-((OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)],  
340(8)[N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 207(4) (Spektrum 6.18.).

[N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] bileşğinin dış referans olarak kullanıldığı CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **proton decoupled** <sup>31</sup>P NMR spektrumunda , 16.2-16.9 ppm arasında [P(OR)<sub>k</sub>-(OR)] grubunun P atomuna ait pik grubu, 17.1-17.4 ppm arasında [P(OR)(OR)] grubunun P atomuna ait ikili pik ve 21.7- 22.4 ppm arasında (PPh<sub>2</sub>) grubunun P atomuna ait pik grubu görölmektedir (Spektrum 6.19.).

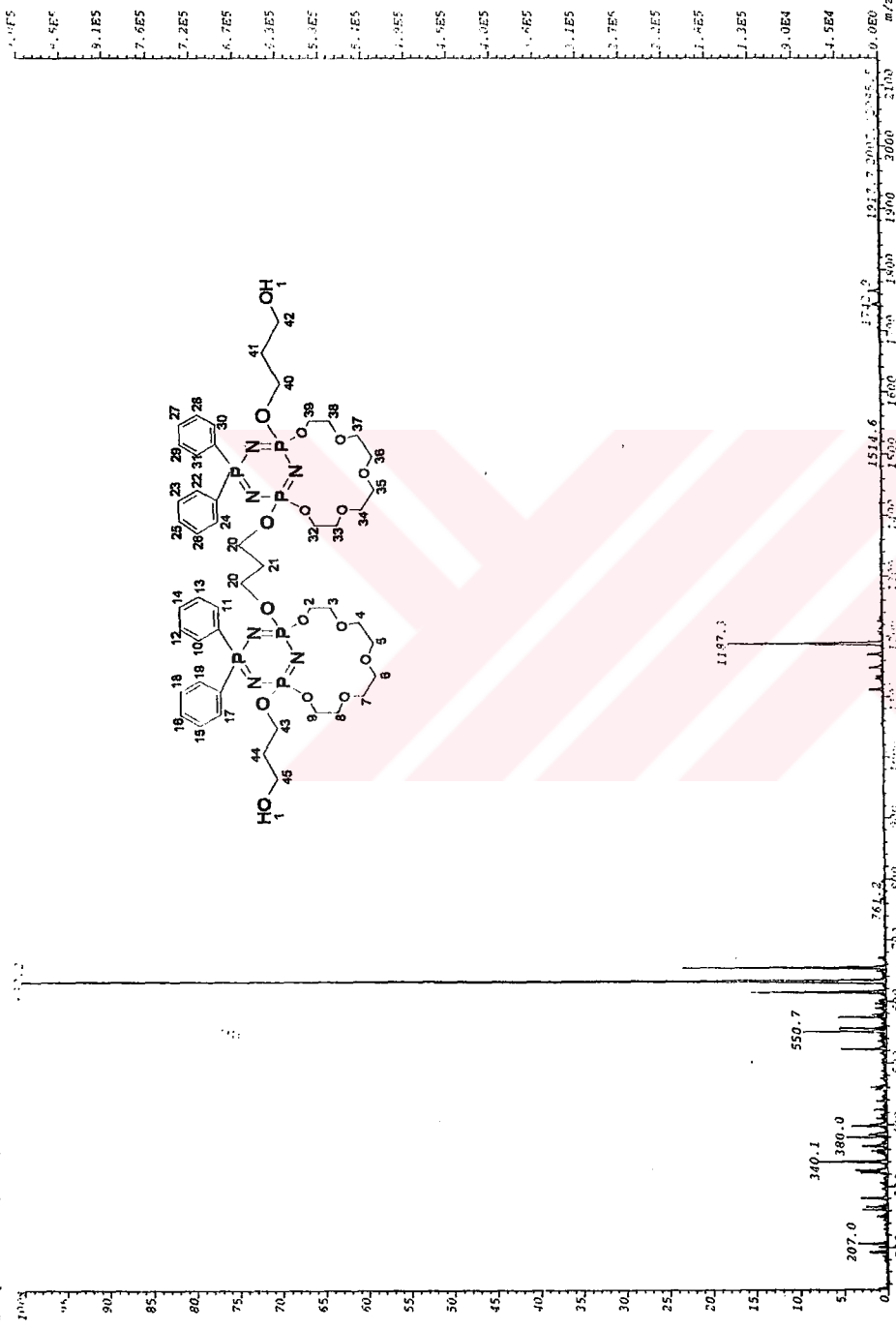
CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **<sup>31</sup>P decoupled** <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 3.3-4.2 ppm arasında alifatik protonlar, 7.3-7.9 ppm arasında aromatik protonlar görölmektedir. 3.9-4.2 ppm arasındaki pik çokluğu 2,3,8,9,20,32,33,38,39 nolu CH<sub>2</sub> protonlarına, 3.4-3.7 ppm arasındaki pik çokluğu 4,5,6,7,21,34,35,36,37,40,41,42,43,44,45 nolu CH<sub>2</sub> protonlarına aittir. Aromatik bölgede 10,11,17,19,22,24,30,31 nolu C lara ait protonlar eşdeğer olup, bu potonlar 7.75-7.9 ppm de, yine 12,13,14,15,16,18,23,25,26,27,28,29 nolu C lara ait protonlar eşdeğer olup bu protonlar 7.35-7.5 ppm de görölmektedir. 5.25 ppm deki pik ise OH protonlarına aittir. (Spektrum 6.20.).



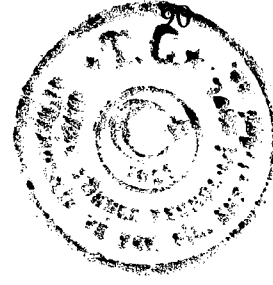
Spektrum 6.17. 10 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu

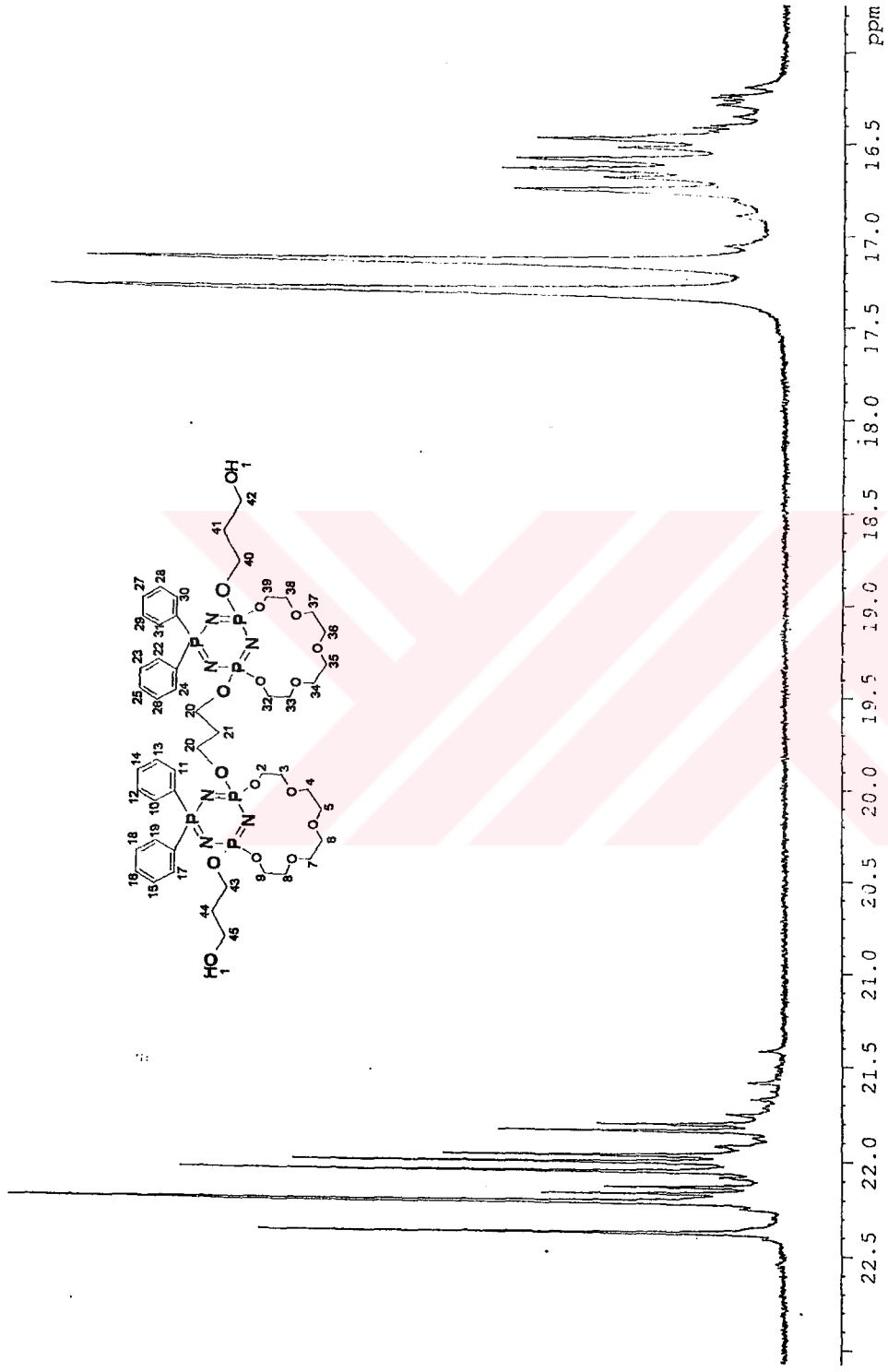




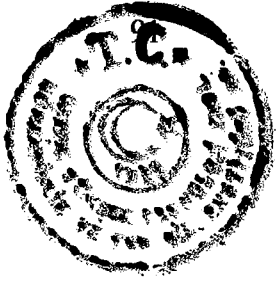


Spektrum 6.18. 10 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu

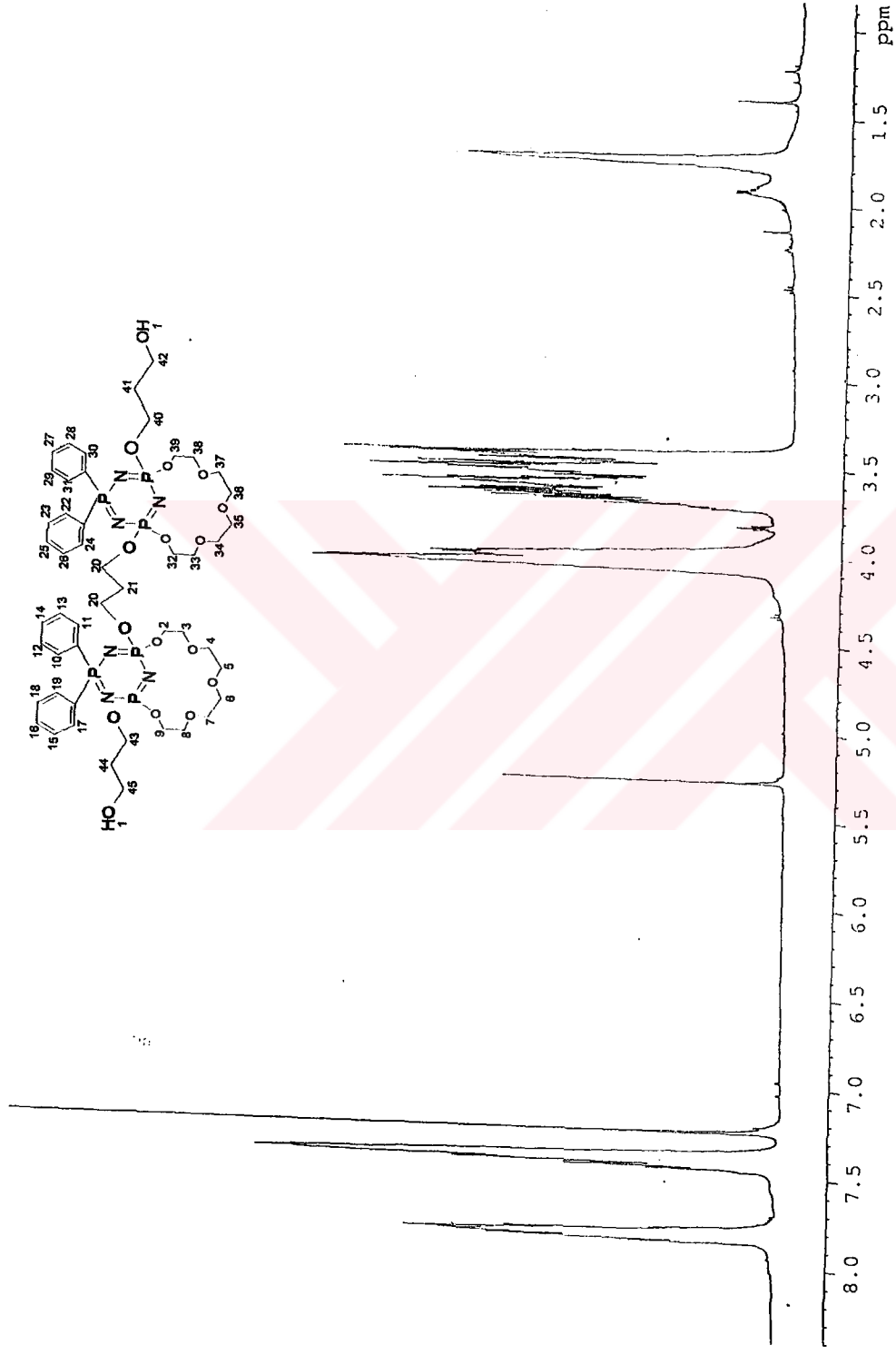




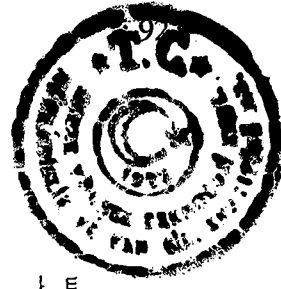
Spektrum 6.19. 10 Nolu Bileşğin Proton Decoupled <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



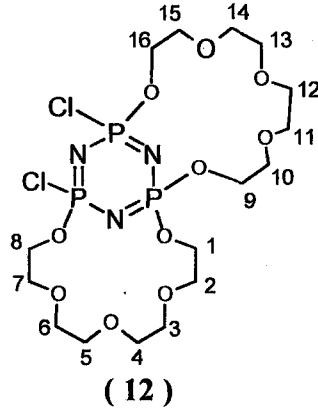
399-321 in CDCl3, 298K, proton spectrum, 31/05/00



Spektrum 6.20. 10 Nolu Bileşğin Fosfor Coupled <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



## 6.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle Tetraetilenglikolün Reaksiyonu



Şekil 6.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile tetraetilenglikolün reaksiyonu sonucu oluşan 12 nolu bileşik.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile tetraetilenglikolün reaksiyonundan 2 tetraetilenglikol molekülü içeren bir ürün elde edilmiştir. Bu ürüne ait değerlendirmeler şu şekildedir:

### Element Analizi

Hesaplanan (*Bulunan*)

% C	32.56	(32.11)
% H	5.46	(5.42)
% N	7.12	(6.58)

**FT-IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (KBr) : 2950, 2894(alifatik C-H gerilmesi ); 1469, 1455, 1354 (alifatik C-H düzlem içi eğilmesi); 1253, 1221( P=N gerilmesi); 1175, 1139, 1114, 1035(C-O-C gerilmesi); 973, 942, 900, 842(alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi); 551, 518 (P-Cl gerilmesi) ( Spektrum 6.21.).

**MS (Electron Impact) (EI)** m/z (%): 590(5)[M]<sup>+</sup>, 546(4)[M-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 501.9(31)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 460(11)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 431(35)[M-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 299.9(36), 263.9(23), 70(28) ( Spektrum 6.22.)

$[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}]$  bileşiğinin dış referans olarak kullanıldığı  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan **proton decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR** spektrumunda, 12-13 ppm de  $[\text{P}((\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  grubunun P atomuna ait üçlü pik ve 24-25 ppm de  $[\text{P}(\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  gruplarının P atomlarına ait ikili pik görülmektedir.  $[\text{P}((\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  grubunun P atomu  $[\text{P}(\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  gruplarının P atomlarından üçe,  $[\text{P}(\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  gruplarının P atomları  $[\text{P}((\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  grubunun P atomundan ikiye yarılmıştır. (Spektrum 6.23.). Genişletilmiş spektrumda ( $\text{Porg}_2$ ) grubunun P atomuna ait pikin dörde yarıldığı,  $[\text{P}(\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  gruplarının P atomlarına ait ikili pikin tekrar ikiye yarıldığı görülmektedir. Buradan;  $[\text{P}(\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  gruplarına ait iki P atomunun aynı sübstitüentlere sahip olmasına rağmen uzaysal duruşları sebebiyle eşdeğer olmadıkları anlaşılmaktadır (Spektrum 6.24.). Ayrıca CSR ilave edilerek alınan **proton decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR** spektrumundan bu bileşiğin kiral özellik gösterdiği bulunmuştur. Çünkü CSR ilave edilerek alınan **proton decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR** spektrumunda her pikin ikiye yarıldığı görülmektedir (Spektrum 6.25.).

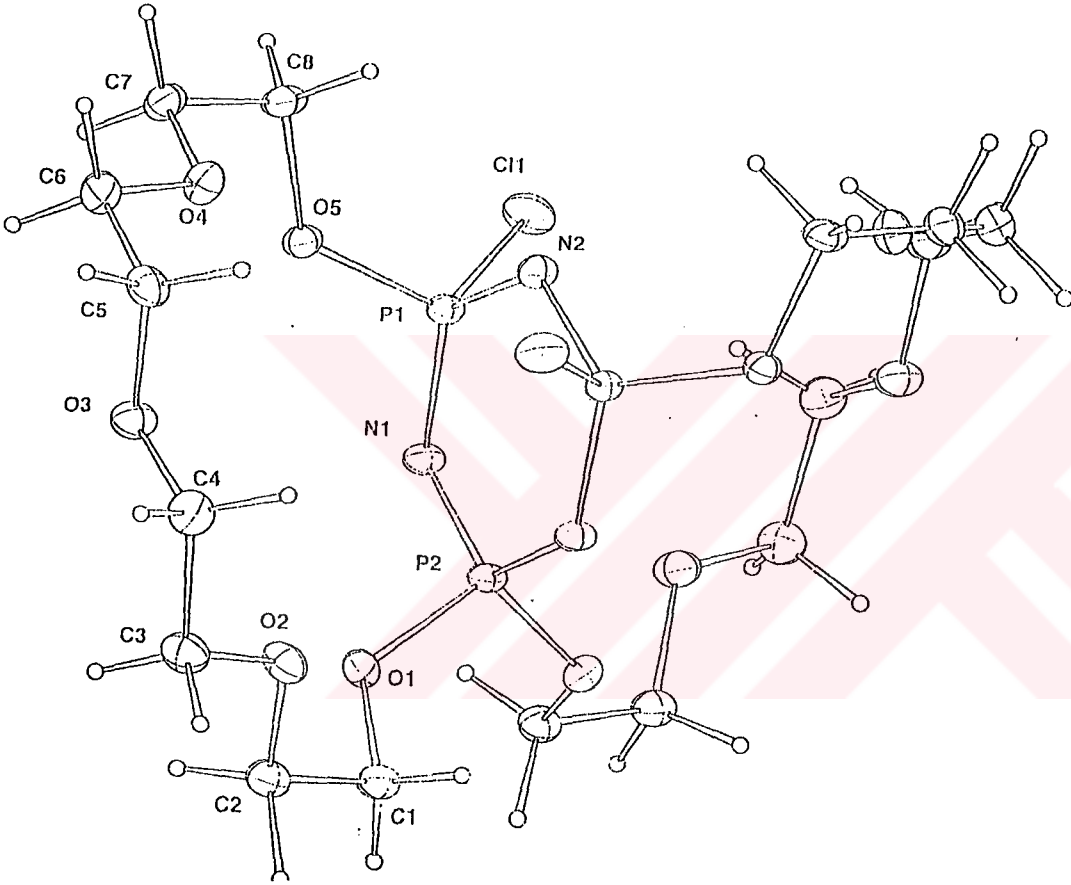
Bu bileşiğin **proton coupled  $^{31}\text{P}$  NMR** spektrumunda 12-13 ppm arasında  $[\text{P}((\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  grubunun P atomuna ait üçlü pikin 1 ve 9 nolu C atomlarının protonlarından ( $^3\text{J}_{\text{PH}}$ ) beşe yarıldığı görülmektedir. Yine 24- 25 ppm arasında  $[\text{P}(\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_4)_2)]$  gruplarının P atomlarına ait ikili pik komşu  $\text{CH}_2$  protonlarından çoklu ( $^3\text{J}_{\text{PH}}$  ve  $^4\text{J}_{\text{PH}}$ ) olarak yarılmıştır. (Spektrum 6.26.).

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan **fosfor coupled  $^1\text{H}$  NMR** spektrumunda 4.2-4.4 ppm de 8 ve 16 nolu C lara ait protonlar önce fosfordan dolayı ikiye ( $^3\text{J}_{\text{HP}}=50$  Hz) daha sonra komşu protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. 4.1 ppm deki çoklu pik 1 ve 9 nolu C lara ait olup komşu protonlardan yarılmıştır. Diğer protonlar ise 3.6-3.8 ppm arasında görülmektedir. İntegral değerleri de sırasıyla 1:1:2:12 olup 2:2:4:24 protona karşılık gelmekte ve yapıyı doğrulamaktadır. (Spektrum 6.27.).

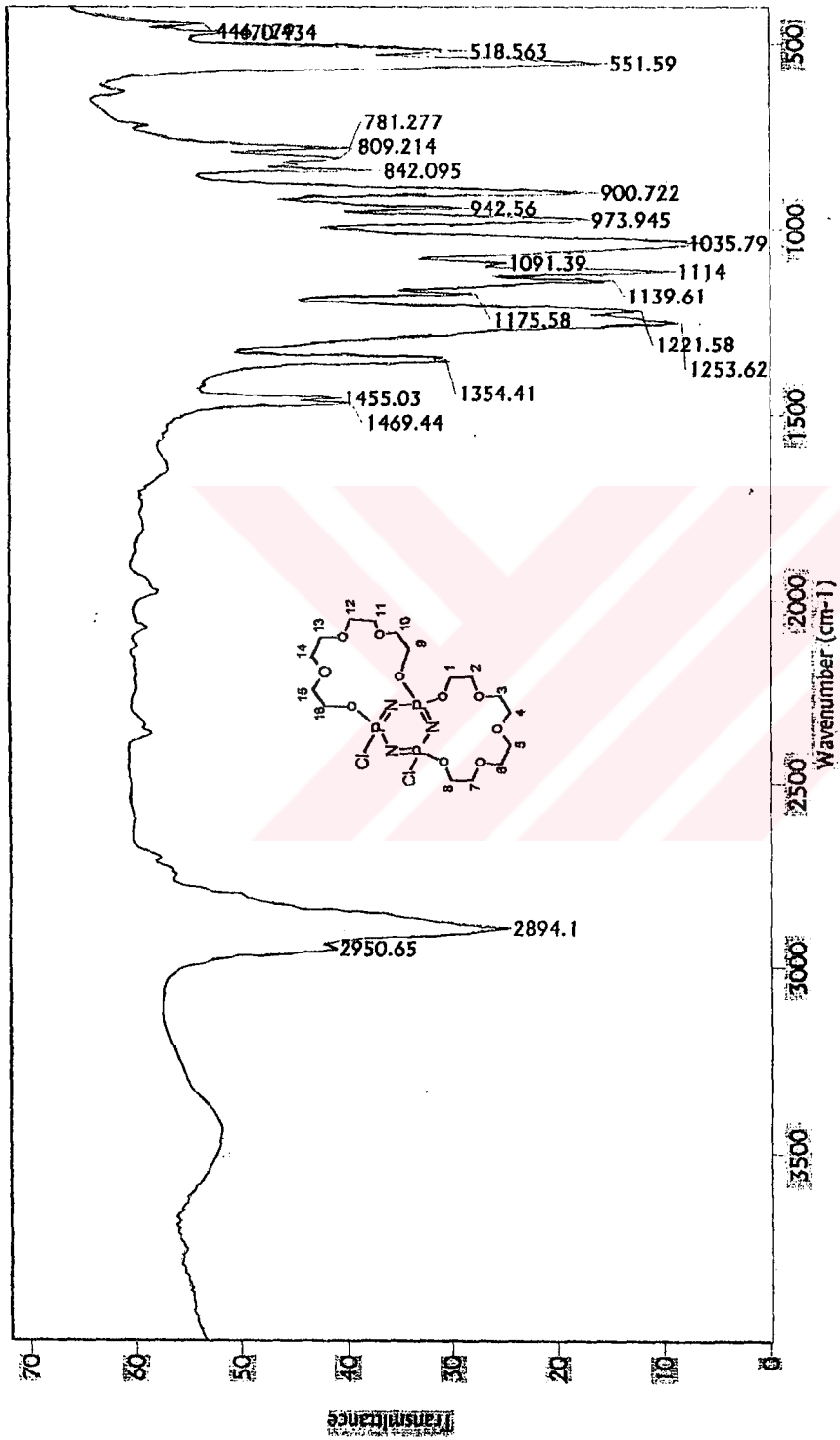
$\text{CDCl}_3$  içinde alınan **proton decoupled fosfor coupled  $^{13}\text{C}$  NMR** spektrumunda 69.4 ppm çıkan üçlü pik 8 ve 16 nolu C lara, 67.4 ppm deki üçlü pik 7 ve 15 nolu C lara, 69.6 ppm deki ikili pik 1 ve 9 nolu C lara, 66.1 ppm deki ikili pik 2 ve 10 nolu C lara, 70.6 ppm deki pik 3,6,11,14 nolu C lara ve 71 ppm deki pik 4,5,12,13 nolu C lara aittir (Spektrum 6.28.).

Differential Scanning Calorimeter (DSC) spektrumundan bileşğin erime noktası tayin edilmiştir. (Spektrum 6.29.).

Bu bileşğin yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle de aydınlatıldı.

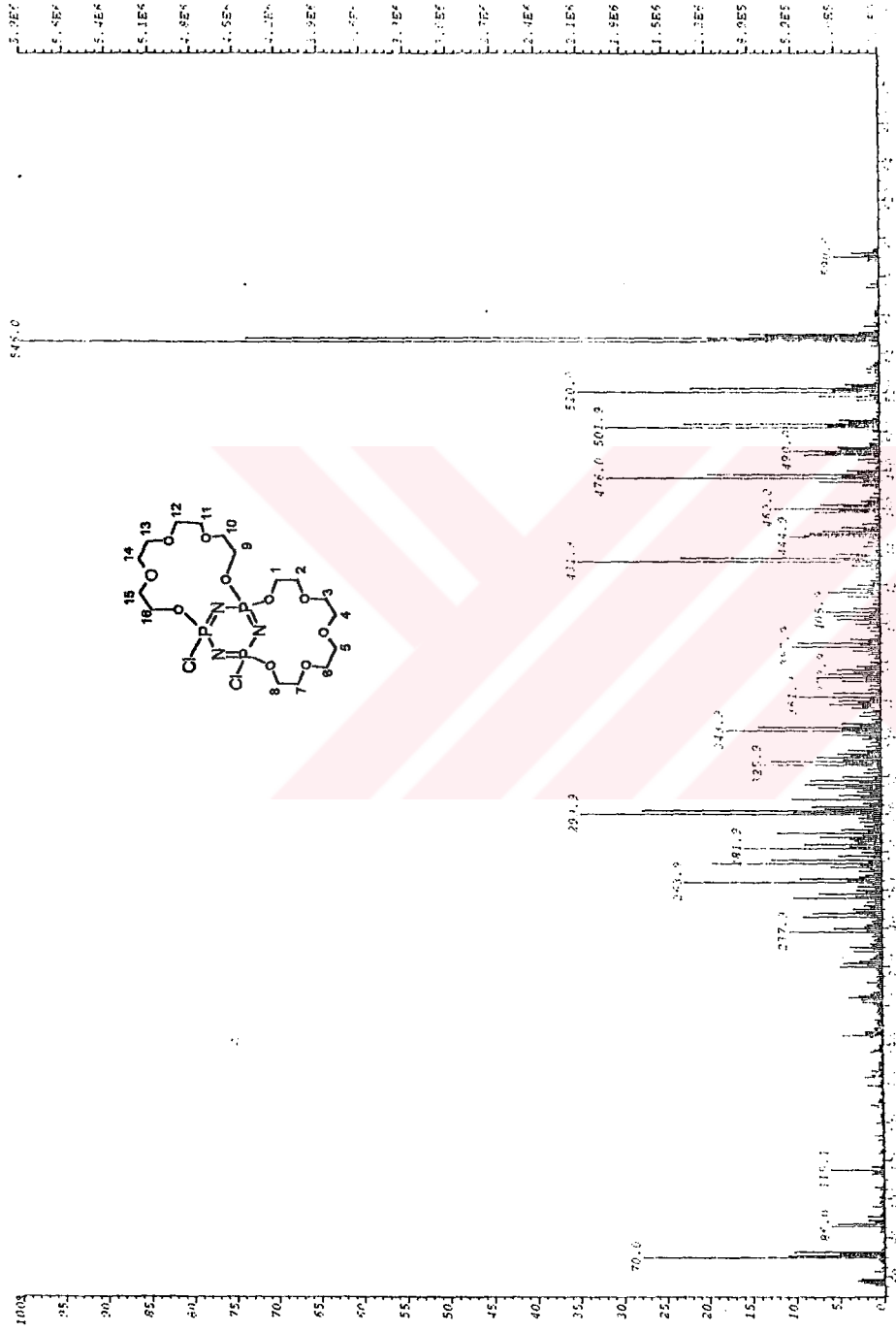


Şekil 6.10. ( 12 ) Bileşğinin X-ışını yapısı.



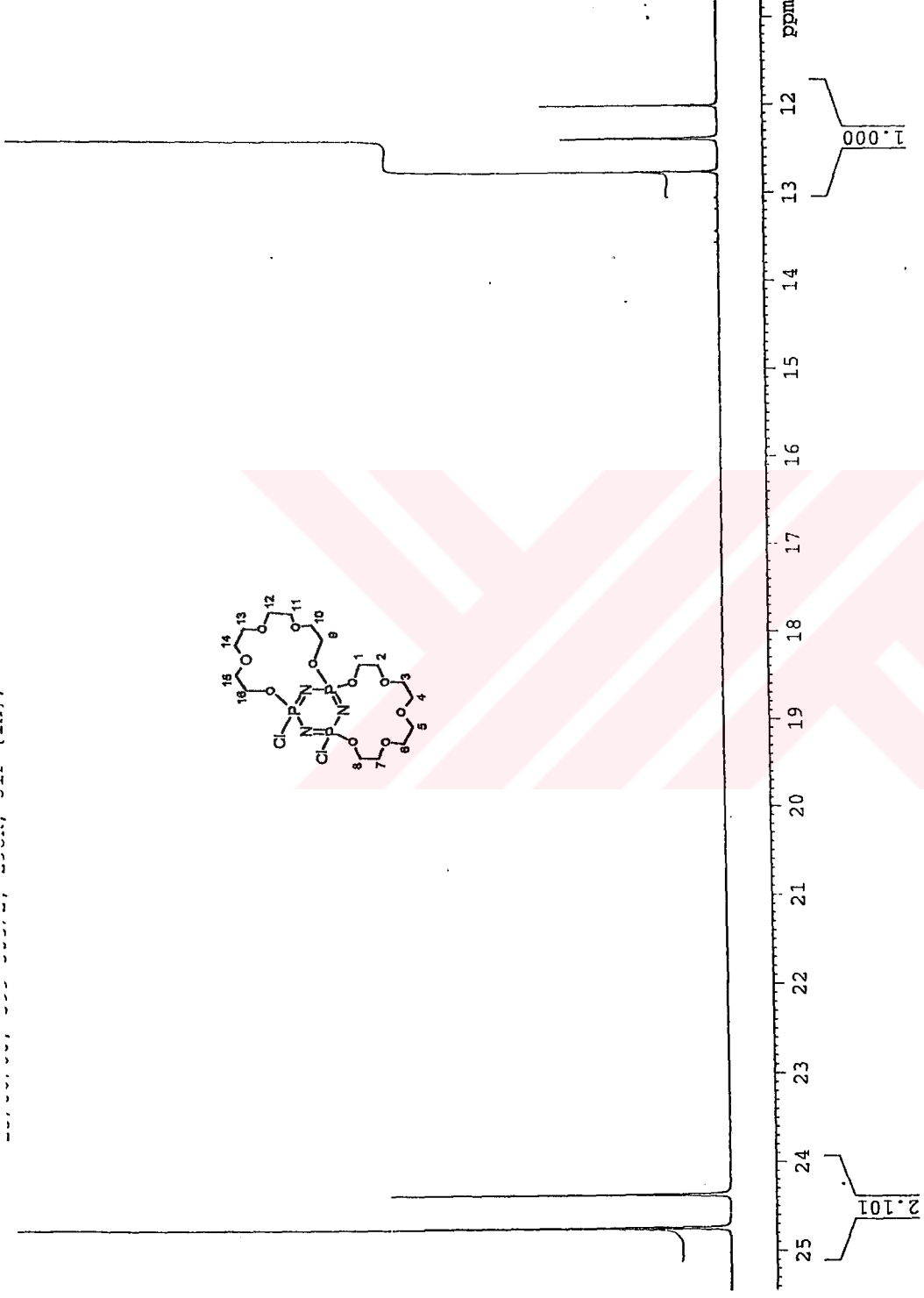
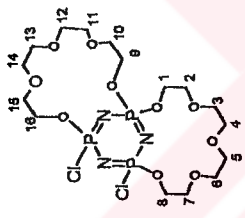
Spektrum 6.21. 12 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu

File: 01-133-300\_140501\_131\_131\_035\_1304.P001-1300\_0052133\_0051\_01300012  
ZaRSpec.EI • Mumet PW: 546 F11.13122.E • T143791760 FlageHall



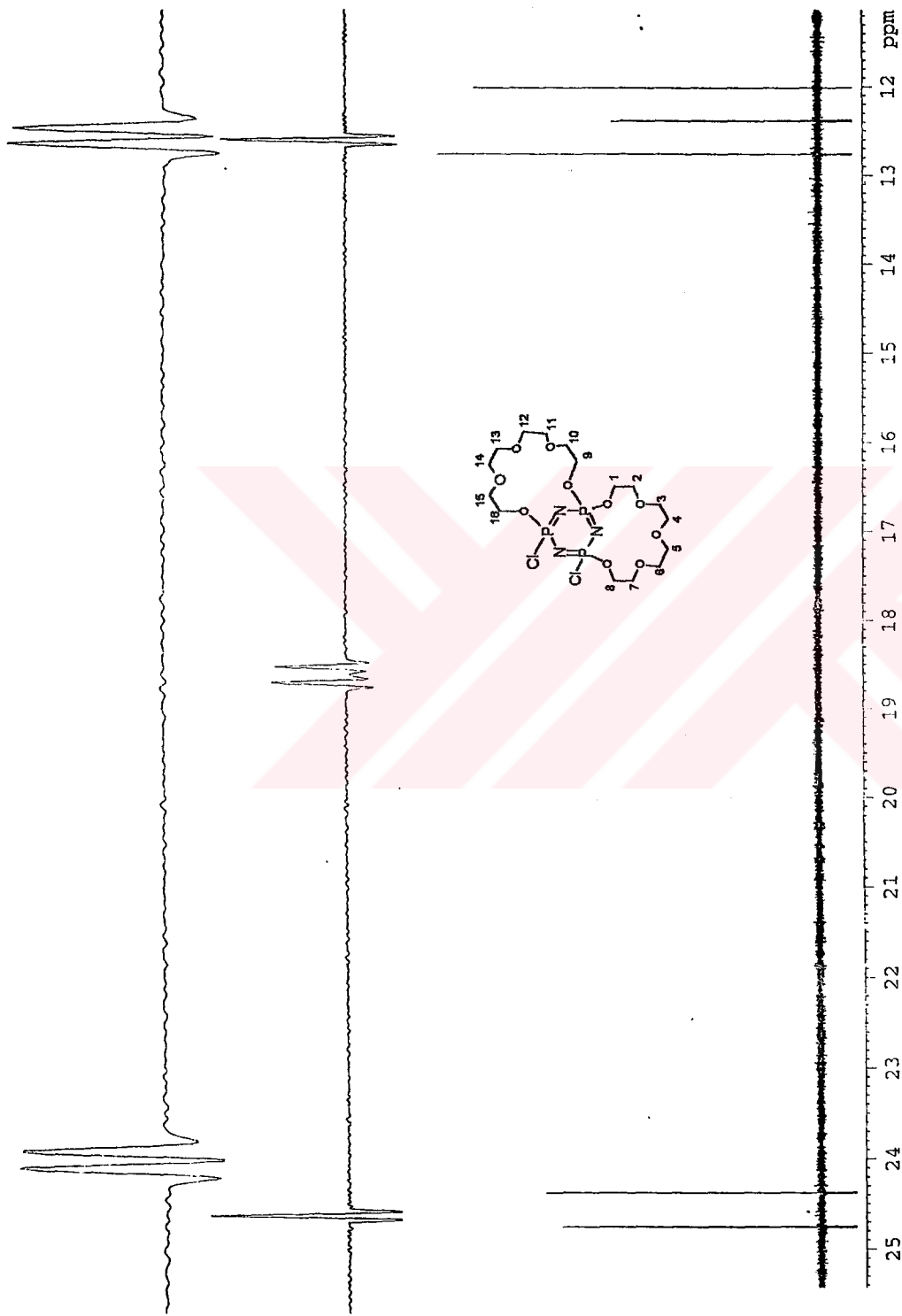
Spektrum 6.22. 12 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu



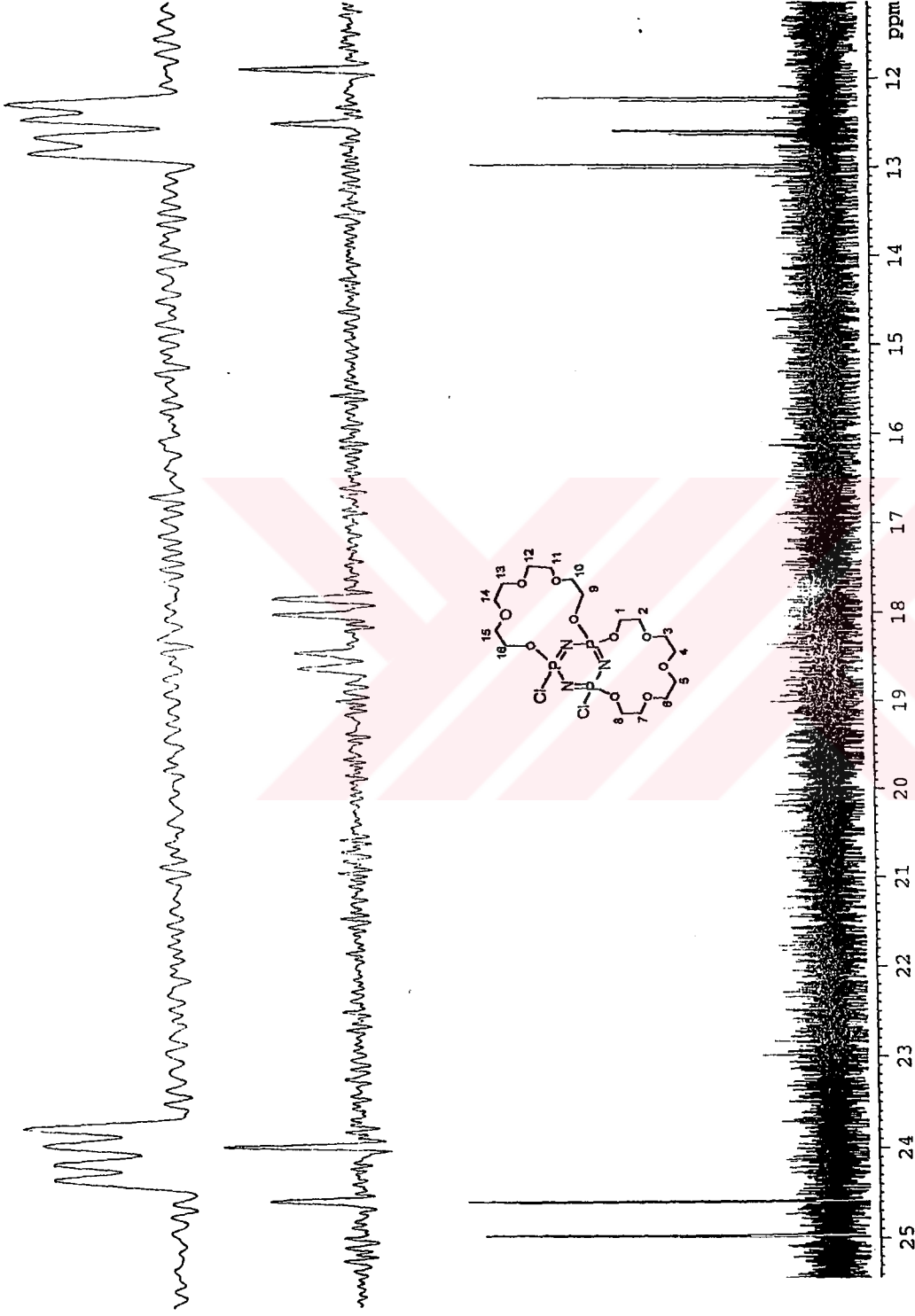


Spektrum 6.23. 12 Nolu Bileşğin Proton Decoupled <sup>31</sup>P NMR Spektrumu

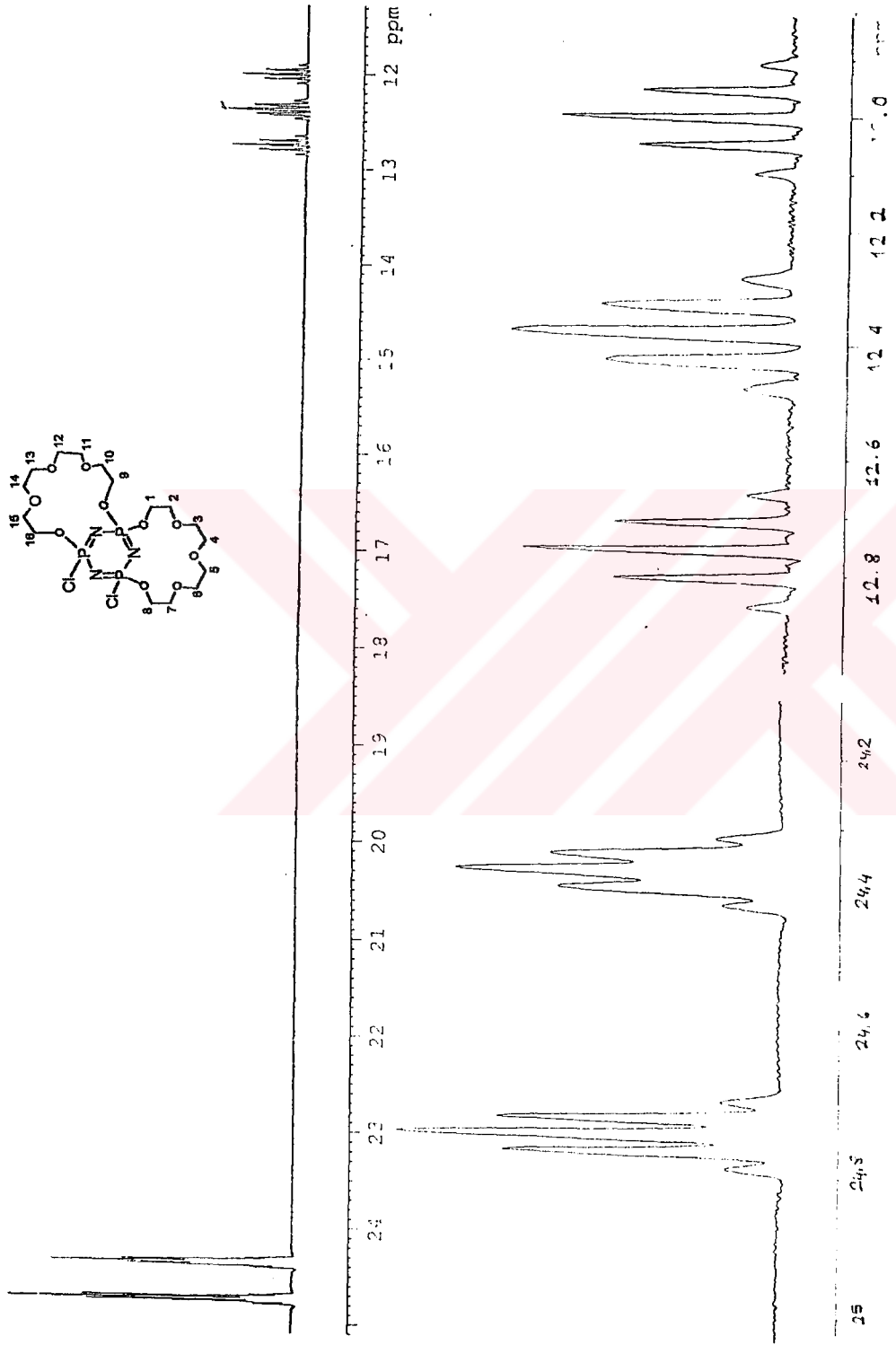




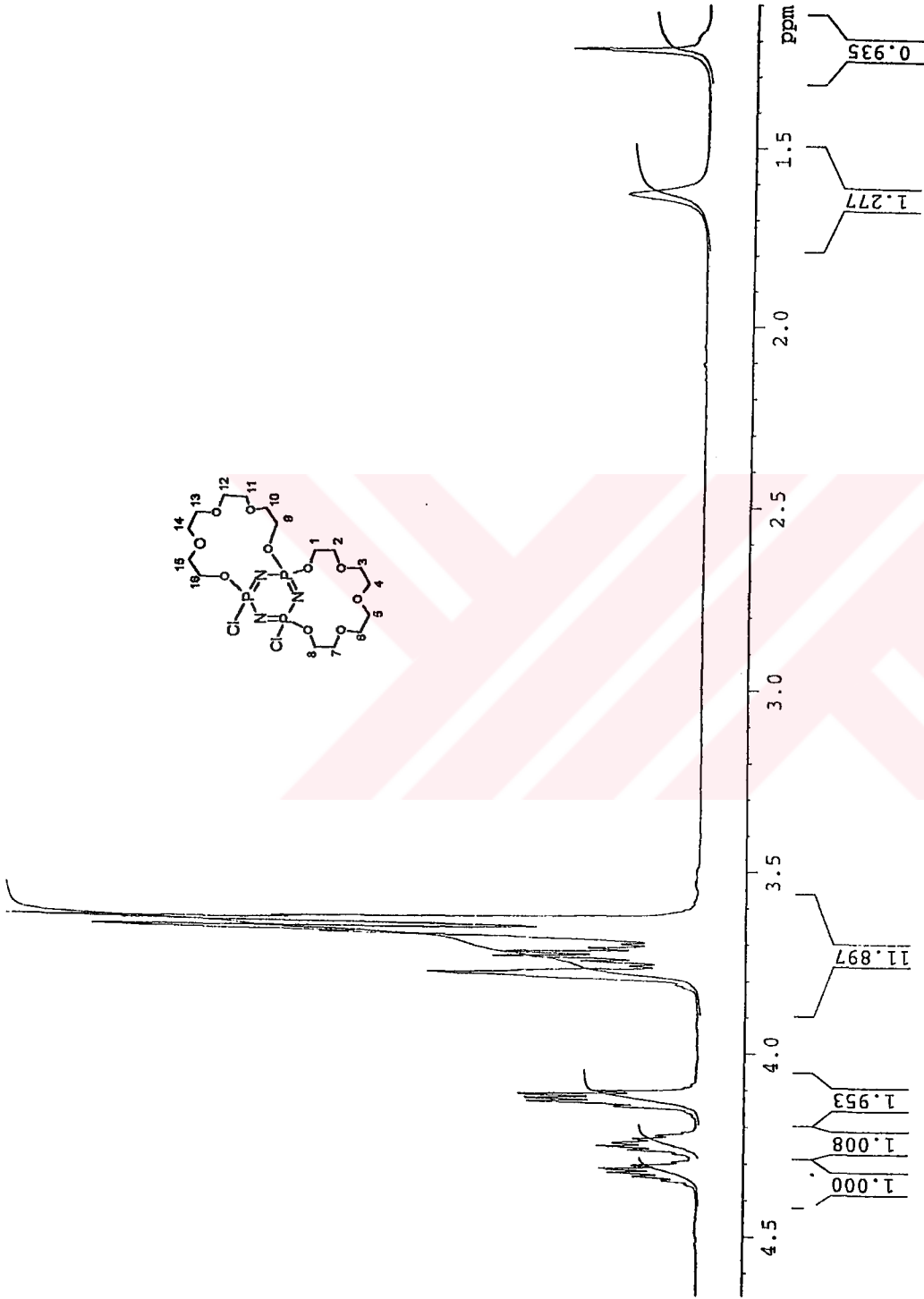
Spektrum 6.24. 12 Nolu Bileşimin Genişletilmiş Proton Decoupled <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



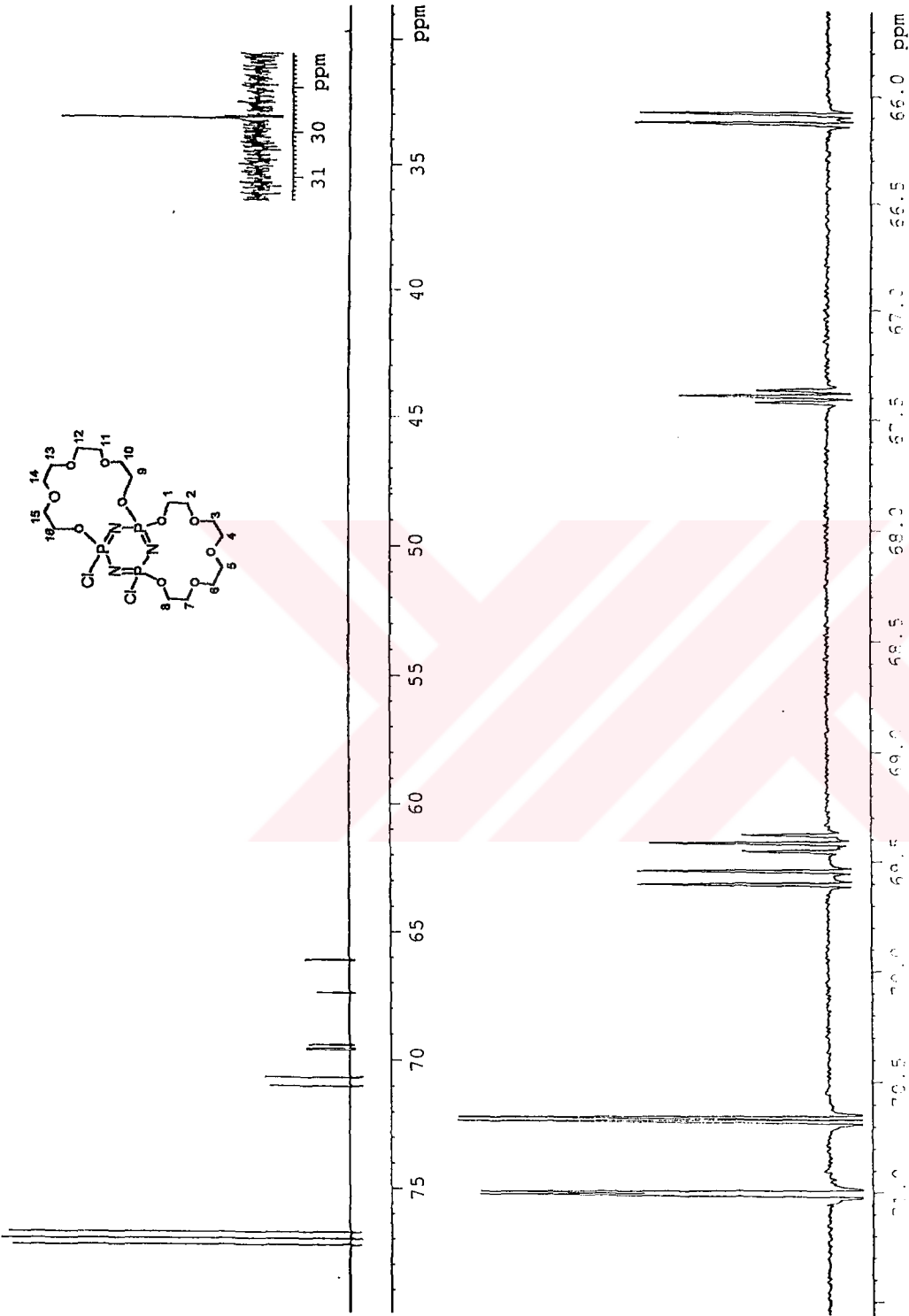
Spektrum 6.25. 12 Nolu Bileşğin CSR İavesi Yapılarak Alınan Proton Decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



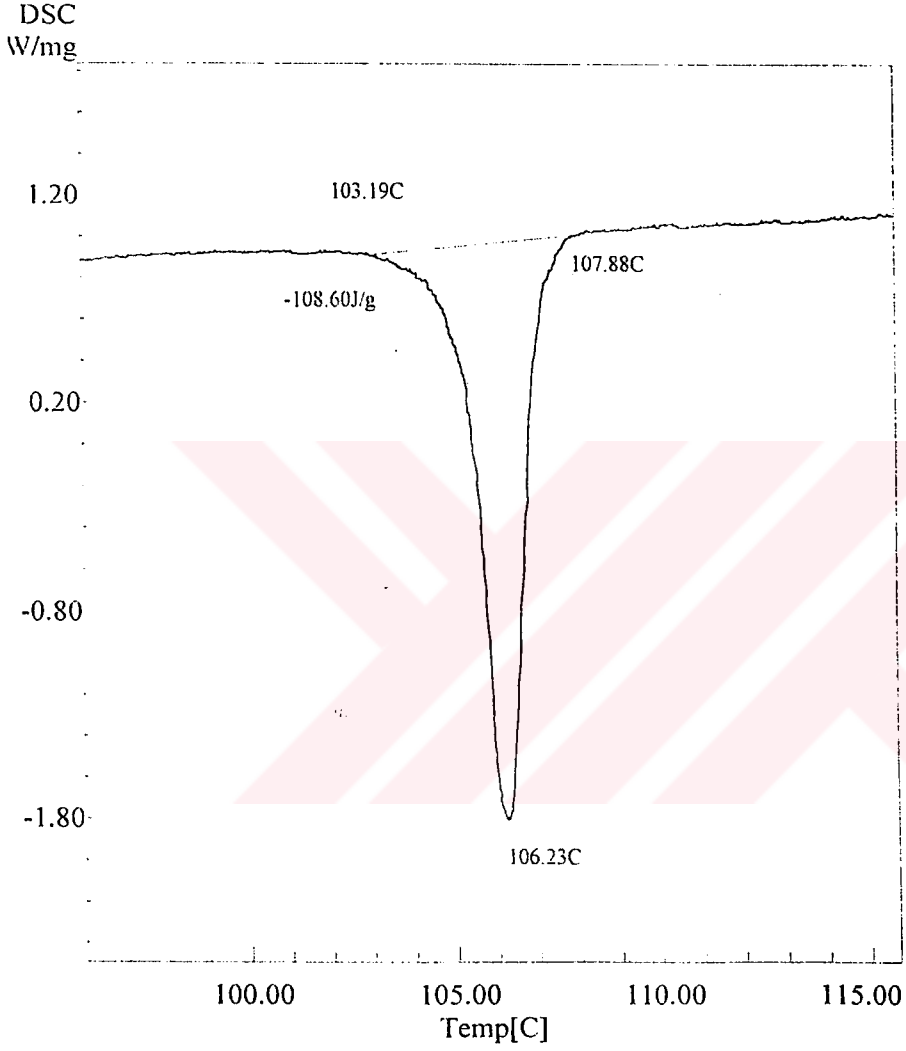
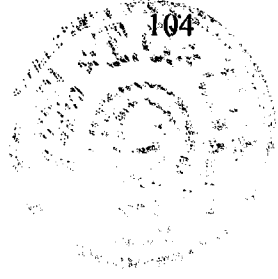
Spektrum 6.26. 12 Nolu Bileşigin Proton Coupled  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



Spektrum 6.27. 12 Nolu Bileşigin Fosfor Coupled <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



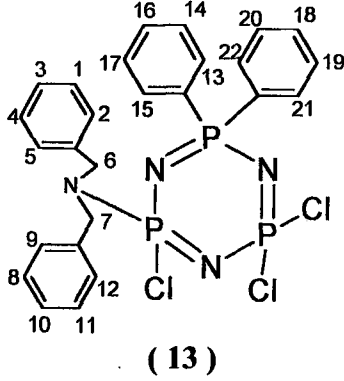
Spektrum 6 28. 12 Nolu Bileşğin Proton Decoupled Fosfor Coupled <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



Spektrum 6.29. 12 Nolu Bileşğin DSC Spektrumu

T.C. YÖRESELEKÇİ FİRM KURULU  
DENEYİMANTASYON MERKEZİ

## 6.7. 6,6-Difenil-2,2,4-trikloro-4-(dibenzilamin) siklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



Şekil 6.11. 6,6-Difenil-2,2,4-trikloro-4- (dibenzilamin)siklotrifosfazatrien bileşiği.

6,6-Difenil-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazatrien, (2) ile dibenzilaminin reaksiyonu sonucu 6,6-Difenil-2,2,4-trikloro-4-dibenzilaminsiklotrifosfazatrien(13), bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğe ait yapı değerlendirmeleri şu şekildedir:

### Element Analizi

Hesaplanan (*Bulunan*)

% C	52.75	(53.1)
% H	4.08	(4.42)
% N	9.46	(9.3)

**FT-IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (KBr) : 3026 (aromatik C-H gerilmeleri); 2923 (alifatik C-H gerilmeleri ); 1600, 1494, 1454 (aromatik C=C gerilmeleri); 1440(P-Ar); 1372,1359 (alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri); 1214, 1182 ( P=N gerilmeleri); 1125, 1111, 1064, 1027 (aromatik C-H düzlem içi eğilmeleri); 736, 698(aromatik C-H düzlem dışı eğilmeleri); 564, 518 (P-Cl gerilmeleri) (Spektrum 6.30.).

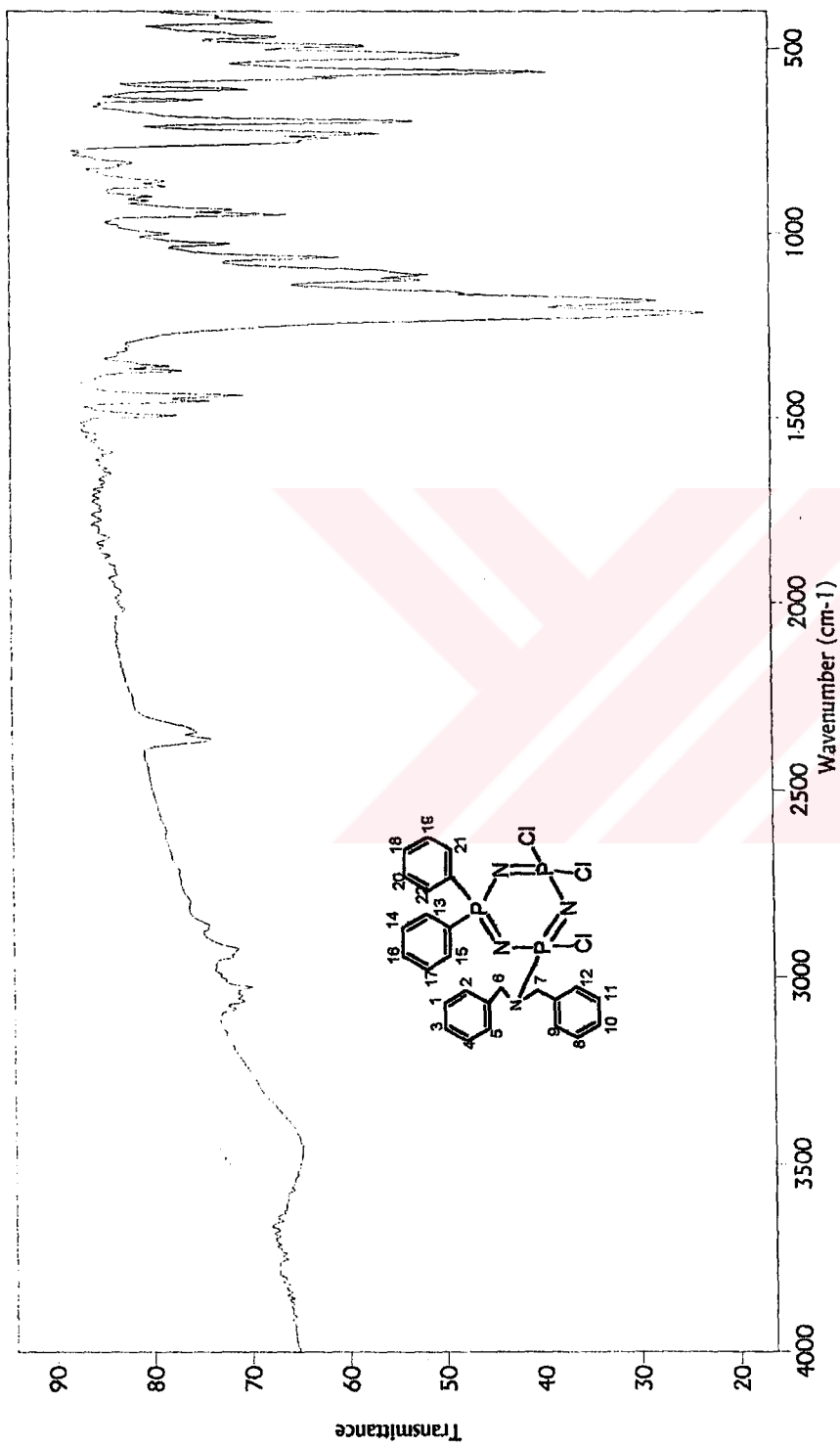
**MS (Fast Atom Bombardment) (FAB)** m/z (%): 591(100)[M]<sup>+</sup>, 555(12)[M-Cl]<sup>+</sup>, 515(4) [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 501(25)[M-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 465(7), 429(6), 394(8), 360(12), 307(7) (Spektrum 6.31.).



[N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] bileşiğinin dış referans olarak kullanıldığı CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **proton decoupled** <sup>31</sup>P NMR spektrumunda, 3 farklı fosfor atomu açıkça görülmektedir. Dolayısıyla her bir fosfor atomu dörde ayrılmıştır. 19.2-19.6 ppm arasındaki dörtlü pik (PCl<sub>2</sub>) grubunun P atomuna, 20.9-21.1 ppm arasındaki dörtlü pik [PCl(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)] grubunun P atomuna ve 22-22.4 ppm arasındaki dörtlü pik (PPh<sub>2</sub>) grubunun fosfor atomuna aittir (Spektrum 6.32.).

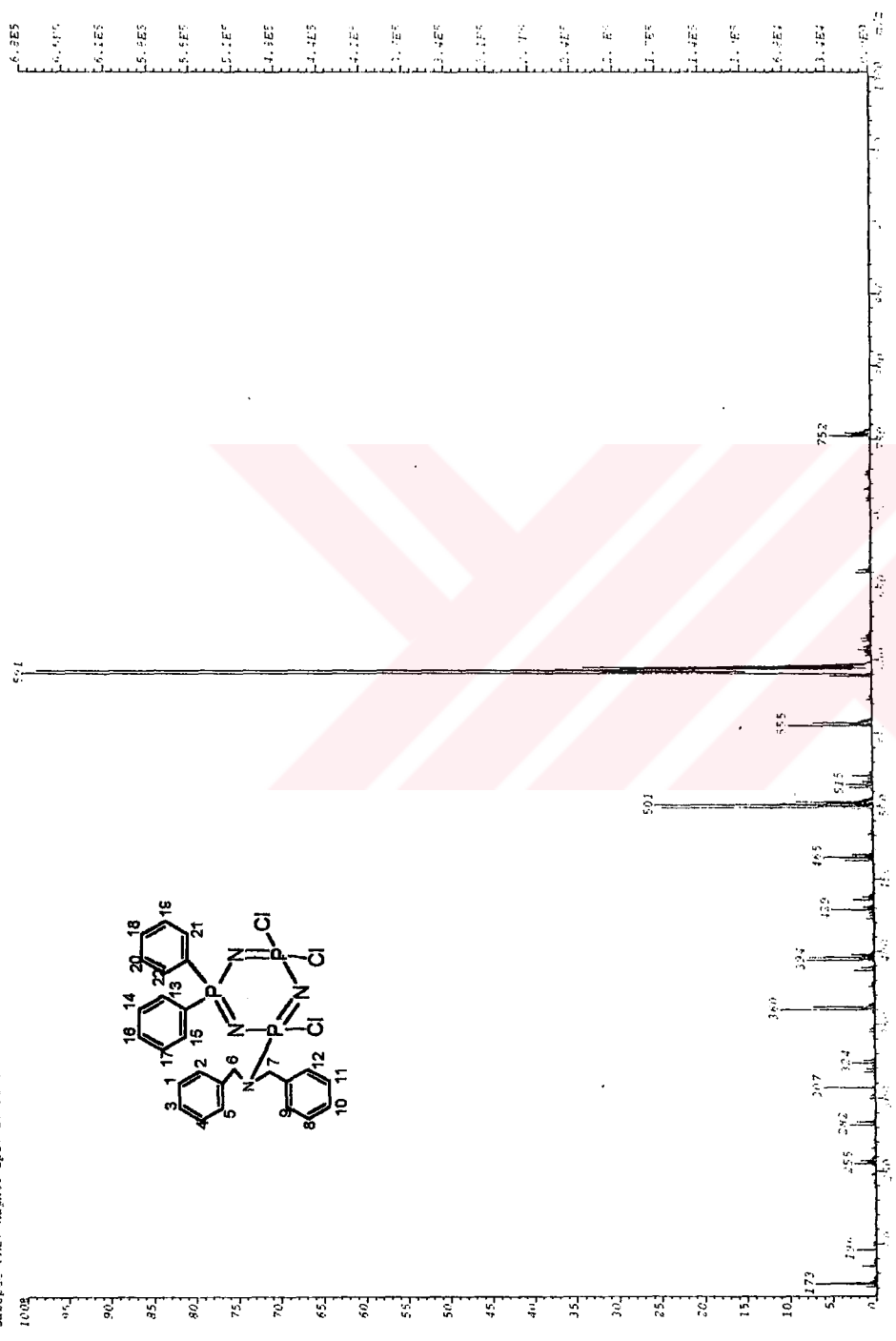
[N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] bileşiğinin dış referans olarak kullanıldığı CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **proton coupled** <sup>31</sup>P NMR spektrumunda (PCl<sub>2</sub>) grubunun P atomuna ait pik komşu protonları olmadığı için olduğu gibi kalırken, [PCl(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)] grubunun P atomuna ait pik komşu CH<sub>2</sub> protonlarından (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub>) dolayı önce beşe, aromatik halkanın protonlarından dolayı da çoklu olarak ayrılmıştır. Yine (PPh<sub>2</sub>) grubunun fosfor atomu da fenil grubunun protonlarından çoklu olarak ayrılmıştır (Spektrum 6.33.).

CDCl<sub>3</sub> içinde alınan **fosfor coupled** <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 4.1-4.4 ppm arasında çıkan üçlü pikler CH<sub>2</sub> protonlarına aittir. Fosfor atomundan önce ikiye(<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>), daha sonra aromatik halkanın (<sup>4</sup>J<sub>HH</sub>) protonlarından üçe ayrılmışlardır. 7.7-7.9 ppm arasındaki pikler 13,15,21,22 nolu C protonlarına, 7.2-7.6 ppm arasındaki pikler diğer aromatik protonlara aittir (Spektrum 6.34.).



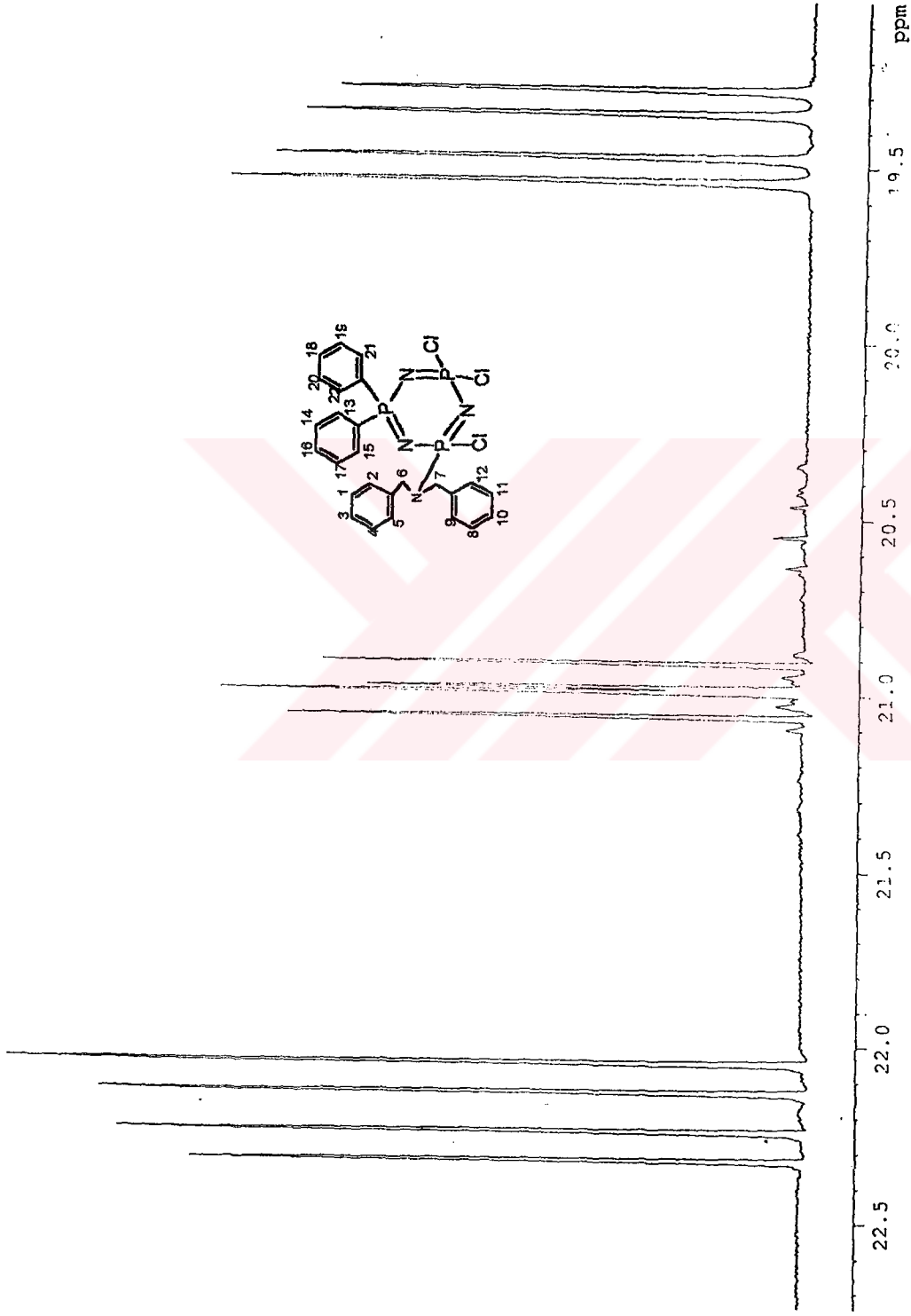
Spektrum 6.30. 14 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu

FILE:JUN-399-311 Ident:27-11-26 SRA(L.S) BSTP(129,15,3,3,0) A-7: 7-JUN-2006 15:27:54 46.40 CsI:JUN-7-1  
SubSpec PAE+ Magnet BpI:7:AS91 TIC:5303040



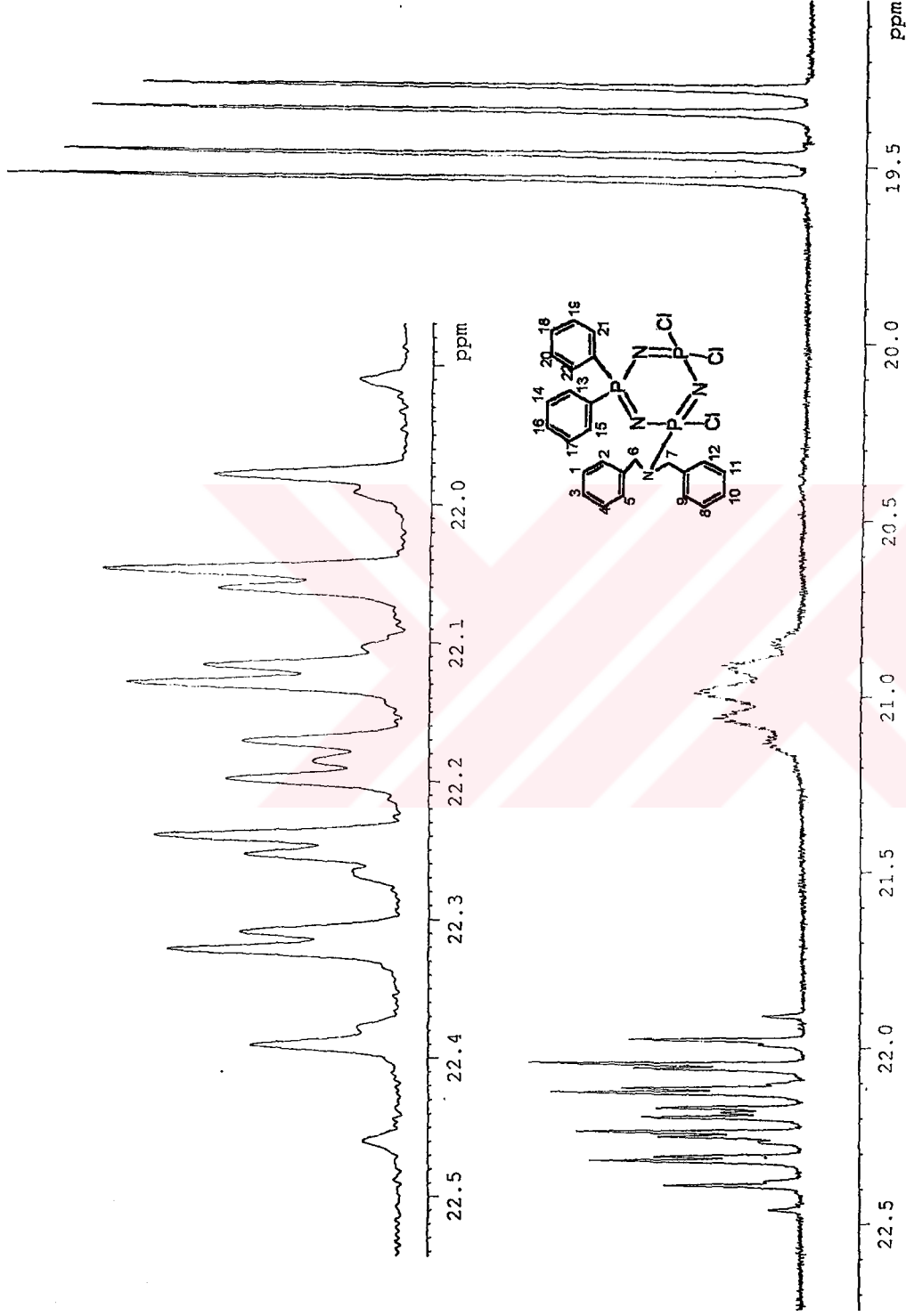
Spektrum 6.31. 14 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu

23/06/00, 399-311, 298K, 31P {1H}

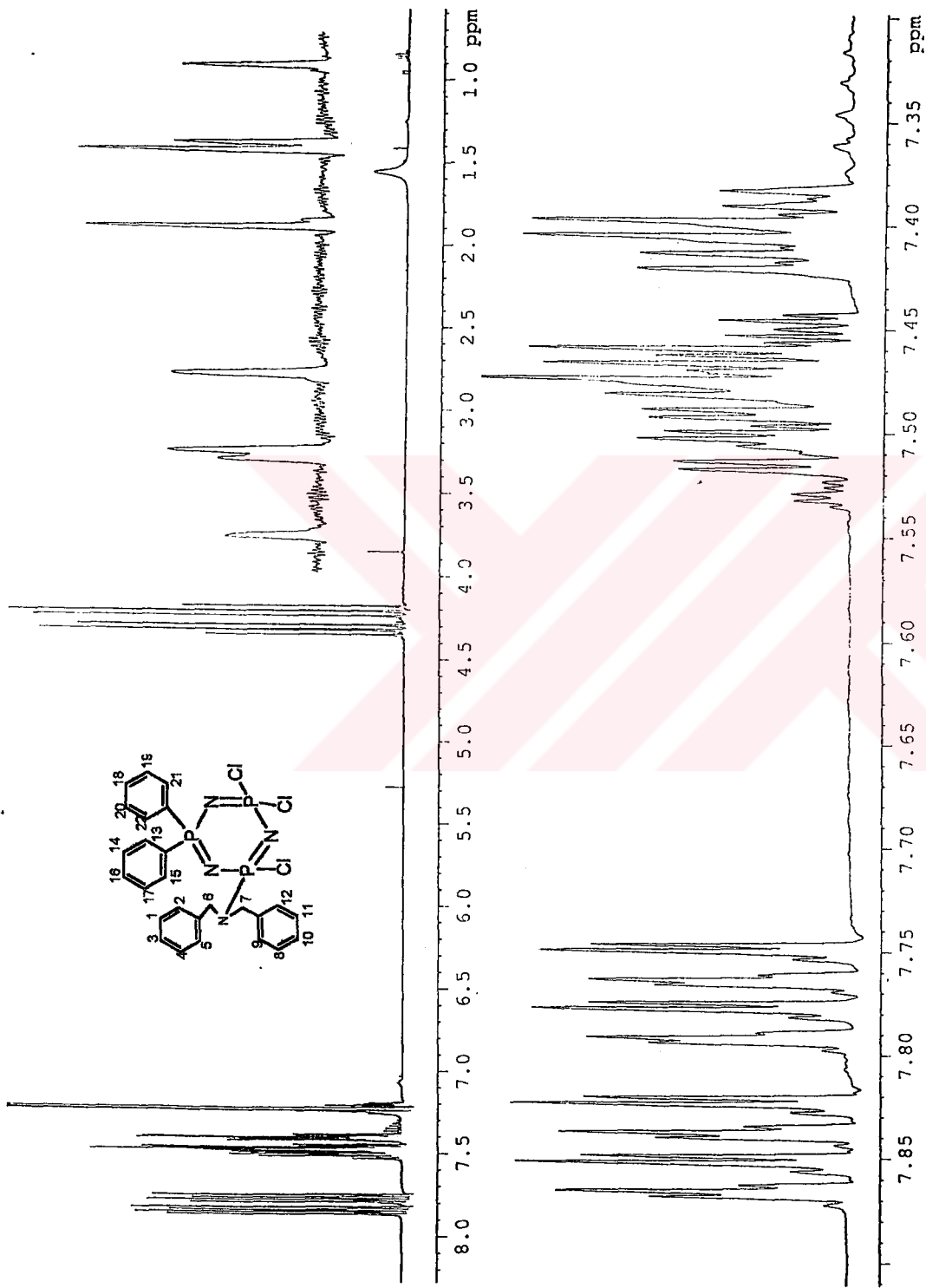


Spektrum 6.32. 14 Nolu Bileşğin Proton Decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu





Spektrum 6.33. 14 Nolu Bileşğin Proton Coupled  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



Spektrum 6.34. 14 Nolu Bileşğin Fosfor Coupled <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

## KAYNAKLAR DİZİNİ

1. **ACOCK, K.G.**; Shaw, R.A.; WELLS, F.B.G.; Phosphorus-Nitrogen Compounds, Part V, 121-130, (1964).
2. **ALLCOCK H.R.**; *Academic Press New York*, (1972).
3. **ALLCOCK, H. R.**; Klingenberg E.H., *Macromolecules*, 28, 4351, (1995).
4. **ALLCOCK, H.R.**; Nelson, C.J.; Coqqio W.D.; Manners I., Koros W.J.; Walker D.R.B.; Pessan L.A.; *Macromolecules*, 26, 1493, (1993).
5. **ALLEN C.W.**; *Chemical Reviews*, 91, 119-135, (1991).
6. **ATKINS, E.D.T.**; Jaglowski, J.A.; Singler, R.A.; *Macromolecules*, 28, 1668, (1995).
7. **BRANDT, K.**; Kupka, T.; Drodz, J.; Grampel, J.C.; Meetsma, A.; Jekel, A.P.; *Inorganica Chimica Acta*, 228, 187-192, (1995).
8. **BRANDT, K.**; Porwolik, I.; Kupka, T.; Olejnik, A.; Shaw, R.A.; Davies, D.B.; *J.Org.Chem.*, 60, 7433-7438, (1995).
9. **BRANDT, K.**; Porwolik, I.; Siwy, M.; Kupka, T.; Shaw, R.A.; Davies, D.B.; Hursthouse, M.B.; Sykara G.D.; *J.Org.Chem. Soc.*, 119, 1143-1144, (1997).
10. **BRANDT, K.**; Porwolik, I.; Siwy, M.; Kupka, T.; Shaw, R.A.; Ture, S.; Clayton, A.; Davies, D.B.; Hursthouse, M.B.; Sykara G.D.; *J.Org.Chem.*, 64, 7299-7304, (1999).
11. **BRANDT, K.**; Porwolik, I.; Siwy, M.; Kupka, T.; Shaw, R.A.; Davies, D.B.; Hursthouse, M.B.; Sykara G.D.; *J.Org.Chem. Soc.*, 119, 12432-12440, (1997).
12. **FRANCOIS, S.**; Labarre, J.F.; Butour, J.L.; Alix, J.P.; Manfait, M.; *J.Mol.Struct*, 71, 39, (1981).
13. **KIENER, V.**; Wunsch, G.; Bewert, W.; Adolpi, H.; C.A.( Vol: 78, 107015w ) *Ger. Offen.* 2.139.691, (1973).
14. **KILGORE, W.W.**; Gadallah, A.I.; Painter, R.R.; *Proc. Int. Congr. Etamol.*; 13<sup>th</sup> California U.S.A. (1972).
15. **KIM, C.**; Allcock, Harry R.; *Macromolecules*, 20, 1726, (1987).
16. **KITAYAMA, M.**; Mori, S.; C.A.( Vol: 111, 78839k ) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 01 14, 2 40[89.14.240], (1989).
17. **KOBER, E.**; Lederle, H.; *J.Chem.Eng.Data*, 11, 221, (1966).
18. **KUSUDA, T.**; Hakozaiki, S.; Kajiwara N.; C.A.( Vol: 121, 302264k ) *Jpn.*

- Kokai Tokkyo Koho JP 06, 136, 272 [94, 136, 272] , (1992).*
19. LAHANA, R.; Labarre, J.F.; Sournies, F.; Cros, S.; Francois G.; *J. Chim Phys. Phys.-Chim.Biol.*, 77 (1), 85, (1980).
  20. MANNERS, I.; Winnik, M.A.; Coll, J.B.; Masoumi, Z.; Yekta, A.; Gu, Z.P.; *Advanced Materials* 8 (9) 768, (1996).
  21. MORIYA, K.; Mizusaki H.; Kato M.; Yano S.; Kajiwara M.; *Liquid Crystals*, 18, 5, 795, (1995).
  22. OHASHI, M.; Anzai, M.; C.A.( Vol: 102, 191109z ) *Shika Zairyo, Kikai* 3(3), 401, (1984).
  23. PALMA, G.; Valenti, F.; Parnigotto, P.P.; Calicet, P.; Veronese, F.M.; Lora, S.; Langone, F.; *Biomaterials*, 16(5) 347, (1995).
  24. PETERSON, E.S.; Stone M.L.; McCaffrey R.R.; Cummings D.G.; *Separation Science and Technology*, 28 (1-3), 425, (1993).
  25. RATZ, R.; *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 551, (1962).
  26. REDFARN, C.A.; *British Patent*, 801, 929, (1958).
  27. SHAW, A.R.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 45, 103-136, (1989).
  28. SULLIVAN, J.M.; Medina, R.; C.A.( Vol: 133,177559k ) *Def. Publ. U.S. Pat. Off.* T. U.S. 105, 605 , (1984).
  29. TEJA, J.D.; Peters, R.A.; *U.S.Patent*. 2, 788, 286, (1957).
  30. WUNSCH, G.; Kiener, V.; Adolpi, H.; C.A.( Vol: 82, 165912e ) *Ger. Offen.* 2.334.917, (1975).
  31. ZERBI, G.; Sberveglieri, G.; Gallazi, M.C.; Faglai, G.; Anchisini, R.; *Int. Meeting on Chem. Sensors*, 8 th (1996).



## ÖZGEÇMİŞ

Serap BEŞLİ 1971 Tavşancıl (GEBZE) doğumludur. İlk ve ortaokulu Tavşancıl'da, liseyi Hereke'de bitirmiştir. 1992 yılında Ege Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 1996 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde doktora eğitimine başlamıştır.

